

N° d'ordre : 159

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Pierre PERDIGON

Licencié ès-Sciences

ETUDE DU SYSTEME A-X DE LA MOLECULE As_2

Soutenue le 16 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN.

Président

J. d'INCAN

R. GRANDMONTAGNE

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Pierre PERDIGON

Licencié ès-Sciences

ETUDE DU SYSTEME A-X DE LA MOLECULE As_2

Soutenue le 16 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN.

Président

J. d'INCAN

R. GRANDMONTAGNE

} Examinateurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0011

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD

BOLIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie

MM. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques

MM. d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du laboratoire, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils et a toujours suivi ces travaux avec bienveillance.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur J. d'INCAN, qui a guidé ces recherches et m'a fait profiter de ses connaissances étendues, et qui m'a constamment aidé par ses encouragements.

Monsieur le Professeur R. GRANDMONTAGNE a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, ce qui m'a grandement facilité l'exécution de ce travail. Il a également accepté de faire partie de mon jury. Qu'il me soit permis de l'assurer de mes sentiments de vive gratitude.

J'adresse enfin mes remerciements à tous mes camarades, auprès de qui j'ai toujours trouvé une aide spontanée, et particulièrement à mon ami J.P. GOURE pour sa collaboration.

INTRODUCTION

Le spectre de la molécule d'arsenic a été observé pour la première fois en 1875, par Lockyer⁽¹⁾, au cours de recherches effectuées sur le spectre des éléments excités thermiquement. Par la suite, c'est principalement le spectre de fluorescence qui a été étudié, d'abord par Rosen⁽²⁾ qui a utilisé, pour l'excitation du spectre, la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ du mercure, puis par Swings et Migeotte⁽³⁾, qui se sont servis dans le même but d'autres raies du spectre du mercure. Kimball et Bates⁽⁴⁾, en photographiant le spectre d'un arc au carbone, dont l'électrode inférieure contenait de l'arsenic, ont observé une bande de nombres d'ondes $31802,6 \text{ cm}^{-1}$, qu'ils ont attribuée à As_2 ; cependant, Rydberg⁽⁵⁾ a montré que cette bande appartenait vraisemblablement au spectre du radical CH.

Winand⁽⁶⁾ a publié les premiers résultats relatifs au spectre de As_2 , excité par une décharge sans électrodes. Cependant, Almy et Kinzer⁽⁷⁾ ont montré qu'il fallait attribuer les bandes qu'il avait observées à la molécule CO.

Gibson et Macfarlane⁽⁸⁾ ont observé le spectre de la molécule As_2 en absorption, en employant une lampe à hydrogène comme source de rayonnement ultraviolet. Ce spectre est constitué de 80 bandes dégradées vers le rouge et situées dans la région spectrale comprise entre 2200 et 2750 $\text{\AA}$. Ils l'ont classé en un seul système qui, par analogie avec le phosphore, correspondrait à une transition $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$. La variation irrégulière des écarts de vibration de l'état supérieur montre que cet état est fortement perturbé; de plus, une prédissociation apparaît pour les bandes des niveaux $v' = 10$ et $v' = 11$.

Almy et Kinzer^{(7),(9),(10)} ont observé pour la première fois le spectre d'émission de la molécule As_2 , en chauffant de l'arsenic métallique dans un courant d'hydrogène et en soumettant ce mélange à la

décharge électrique. Les bandes qui apparaissent ainsi sont dégradées vers le rouge ; elles sont situées dans la région spectrale comprise entre 2100 et 5600 Å. Ces auteurs ont classé ces bandes en quatre systèmes, $A \rightarrow X$, $B \rightarrow X$, $C \rightarrow X$, $D \rightarrow X$, ayant tous le même état inférieur. Le système $A \rightarrow X$ est identique au système précédemment observé en absorption, ce qui conduit à admettre que l'état inférieur de toutes ces transitions est l'état fondamental de la molécule. Les systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ sont extrêmement développés, et de fortes perturbations de vibration, sans doute réciproques, y apparaissent. Des prédissociations se produisent pour les niveaux $v' = 9$ et $v' = 14$ de l'état A. Le système $C \rightarrow X$ est formé de la seule progression $v' = 0$. Quant au système $D \rightarrow X$, il est situé dans la région 3700 - 4500 Å ; la variation des écarts de vibration de son état supérieur est régulière.

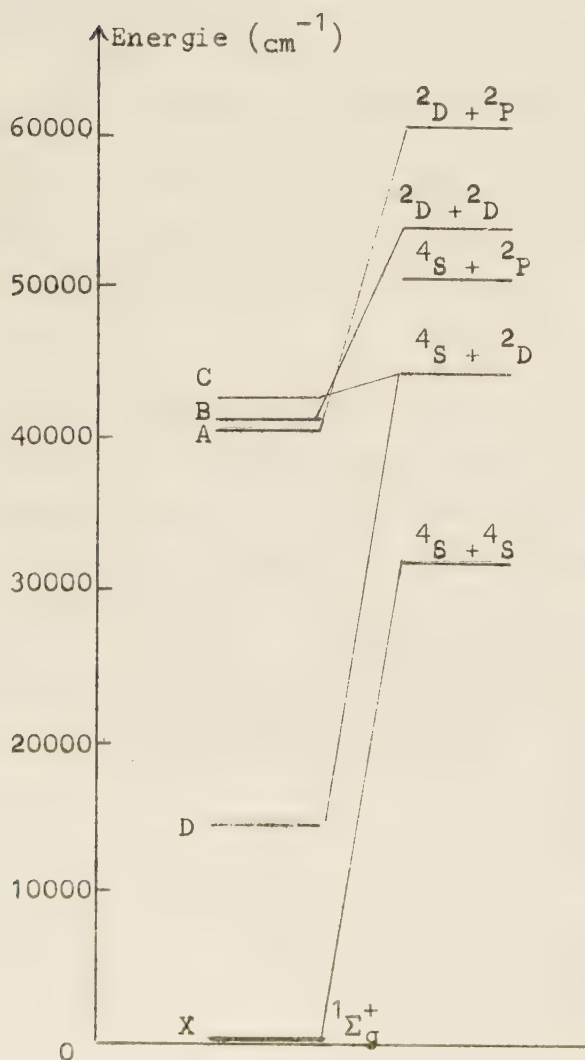


Figure 1 : Énergie des états observés de la molécule As_2 .

(d'après Almy et Kinzer)

La détermination des énergies de dissociation a permis à ces auteurs de proposer un schéma des niveaux d'énergie et de donner les produits de dissociation des divers états. Ce schéma est représenté sur la figure 1 : l'état fondamental $1\Sigma_g^+$ se dissocie en deux atomes $4S + 4S$ à 31900 cm^{-1} . L'état A, situé à 40260 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental, se dissocie en deux atomes $2D + 2P$ à une énergie de 60760 cm^{-1} . L'état B, qui se trouve à 40830 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental, se dissocie en deux atomes $2D + 2D$ à une

énergie de 51430 cm^{-1} . Les prédissociations qui apparaissent dans l'état A sont dues à l'état C, situé à une énergie de 42000 cm^{-1} ; cet état se dissocie à 42700 cm^{-1} en deux atomes $4\text{S}+^2\text{D}$. L'état D est situé à 24600 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental ; il se dissocie également en deux atomes $4\text{S}+^2\text{D}$ à 42700 cm^{-1} .

Almy et Kinzer ont, par ailleurs, observé d'autres bandes, dégradées vers les courtes longueurs d'ondes et présentant une double tête ; ils les ont attribuées à la molécule As_2^+ .

Récemment, Pannetier, Guillaume et Deschamps⁽¹¹⁾ ont identifié vingt nouvelles bandes du système $\text{A} \rightarrow \text{X}$.

On a excité le spectre de la molécule As_2 par une source de tension haute fréquence et l'on s'est proposé, dans ce travail, d'étudier la structure fine de rotation de plusieurs bandes du système $\text{A} \rightarrow \text{X}$, afin de déterminer les constantes de rotation et la nature des états électroniques correspondants.

On exposera la méthode employée dans cette étude et les résultats obtenus ; on indiquera, par ailleurs, les perturbations qui ont été observées, et on en discutera certaines interprétations possibles.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Générateur d'énergie

Le générateur utilisé est un générateur du type "T₂" construit par les établissements Thimonnier ; il fournit une tension de fréquence 27 Mégahertz avec une puissance maximale de 1000 watts. Il est essentiellement constitué par deux triodes oscillatrices T 150 1, utilisées en classe C. Deux milliampèremètres, disposés respectivement dans le circuit grille et dans le circuit plaque, permettent de contrôler les débits des lampes. Le tube à décharge est placé entre deux électrodes cylindriques qui sont reliées au générateur par un câble coaxial.

Tube à décharge

Le tube à décharge est réalisé entièrement en quartz ; il a la forme d'une ampoule cylindrique de diamètre intérieur 3cm et de longueur 6 à 7 cm ; l'une des extrémités est plane pour faciliter l'observation du rayonnement. De part et d'autre de l'ampoule, et à l'extérieur de celle-ci, sont disposées deux électrodes métalliques de forme cylindrique et de diamètre légèrement supérieur à celui de l'ampoule. L'ensemble est placé à l'intérieur d'un tube en silice de diamètre 4cm, qui est disposé dans un four cylindrique de 40cm de longueur (figure 2). L'intensité du courant qui alimente ce four est réglée à l'aide d'un rhéostat ; on peut ainsi faire varier la température jusqu'à la valeur maximale de 1100°C. La température du four est mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure

jusqu'à 400°C et au moyen d'un couple thermoélectrique chromel-alumel pour les températures supérieures à 400°C.

Remplissage du tube à décharge

L'arsenic est excité en présence de néon. A la température ambiante, l'ampoule contient une petite quantité d'arsenic solide et du néon sous la pression de 0,8 mm de mercure.

L'arsenic utilisé a une pureté de 99,998 % ; le néon est le gaz spectroscopiquement pur, fourni en flacons de 1 litre par la société "L'Air Liquide".

Le tube à décharge est soudé sur une canalisation à vide constituée par une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile, qui permettent d'obtenir une pression résiduelle de quelques 10^{-6} mm de mercure. Une jauge de Mac Léod permet de contrôler la qualité du vide et de mesurer la pression du néon dans le tube à décharge.

La préparation du mélange comporte les étapes suivantes :

- l'ampoule en quartz est soudée à un tube de pyrex par l'intermédiaire d'un raccord. La partie en silice située entre l'ampoule et le raccord porte un étranglement de diamètre intérieur 1 à 2 mm. On introduit une petite quantité d'arsenic solide dans cet ensemble avant de le souder à la canalisation (figure 3).
- On effectue alors un excellent vide à l'intérieur du tube, de façon à obtenir une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm de mercure. Pour cela, il est nécessaire de dégazer l'ampoule. Ce dégazage s'effectue en introduisant l'ampoule dans un four à 600°C, tout en la maintenant en communication avec les pompes, pendant 7 à 8 heures. L'arsenic se vaporise alors entièrement et se dépose sur les parois froides à la sortie du four. Pendant cette opération, on effectue en outre plusieurs lavages avec du néon.
- On fait ensuite distiller l'arsenic vers l'intérieur du tube à décharge, puis on introduit le néon sous la pression désirée ; on isole alors l'ampoule du reste de la canalisation, et on laisse ce mélange en contact

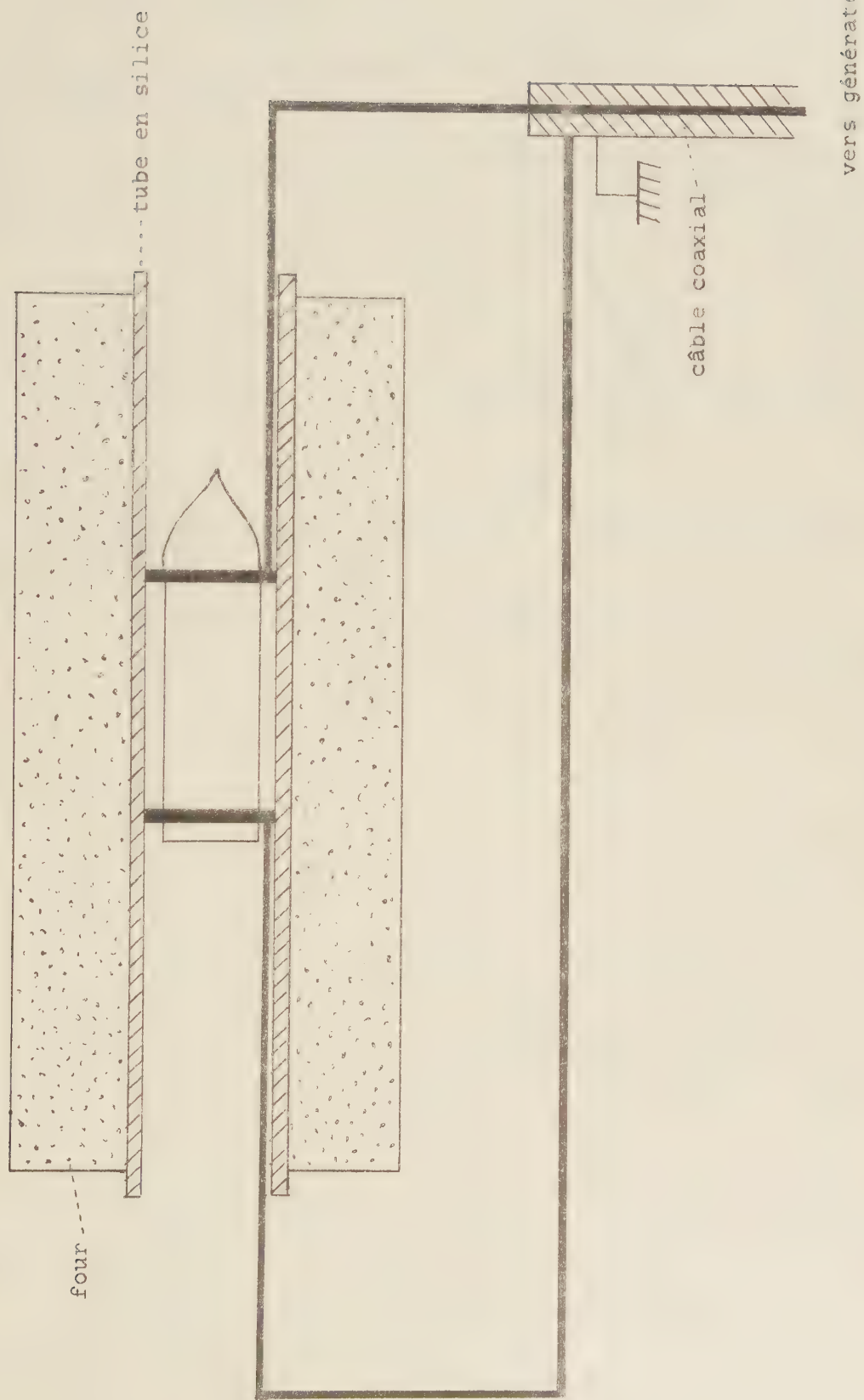


Figure 2

Schéma de l'ampoule à décharge dans le four cylindrique

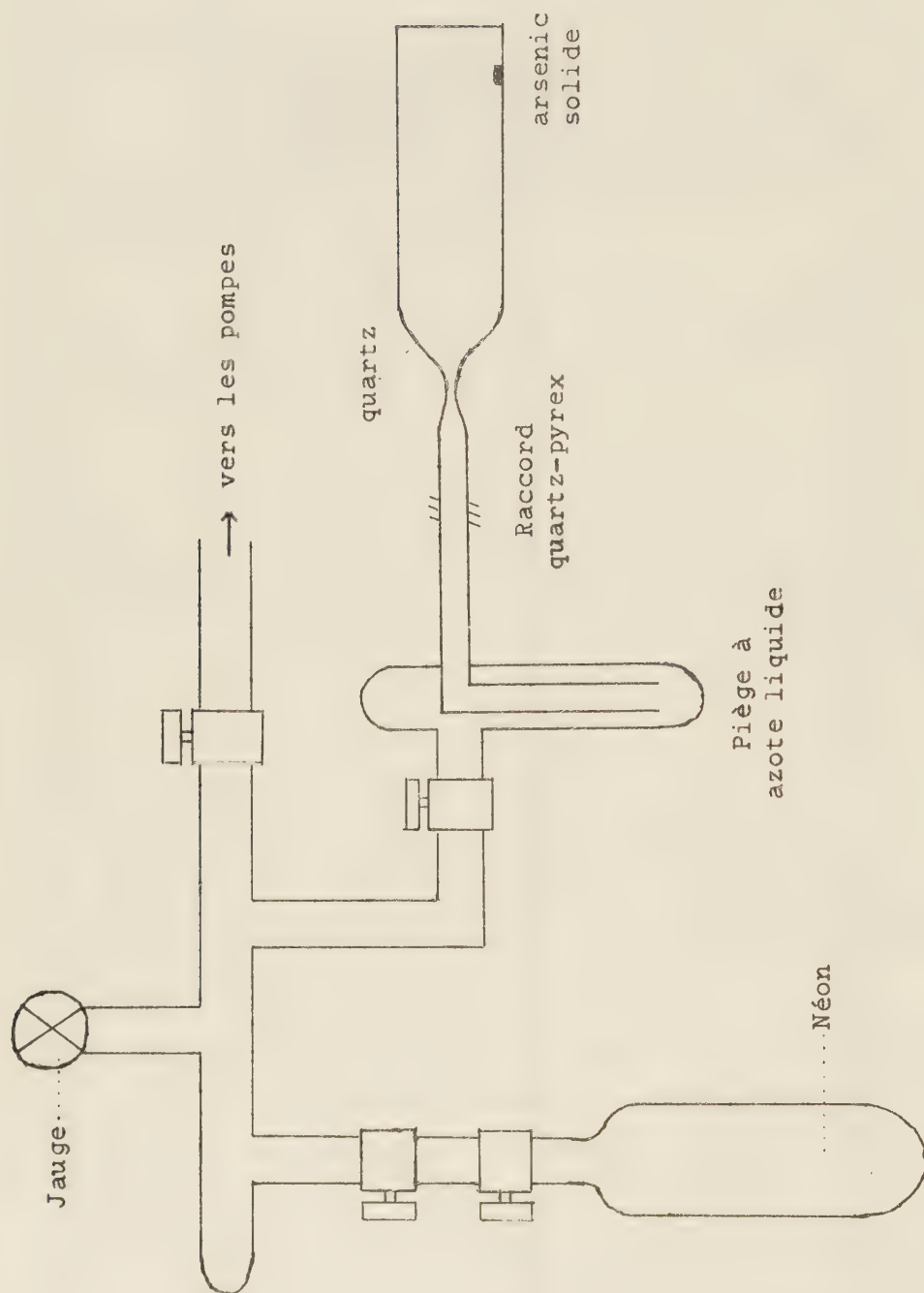


Figure 3

Préparation de l'ampoule à décharge

avec de l'azote liquide pendant 2 heures.

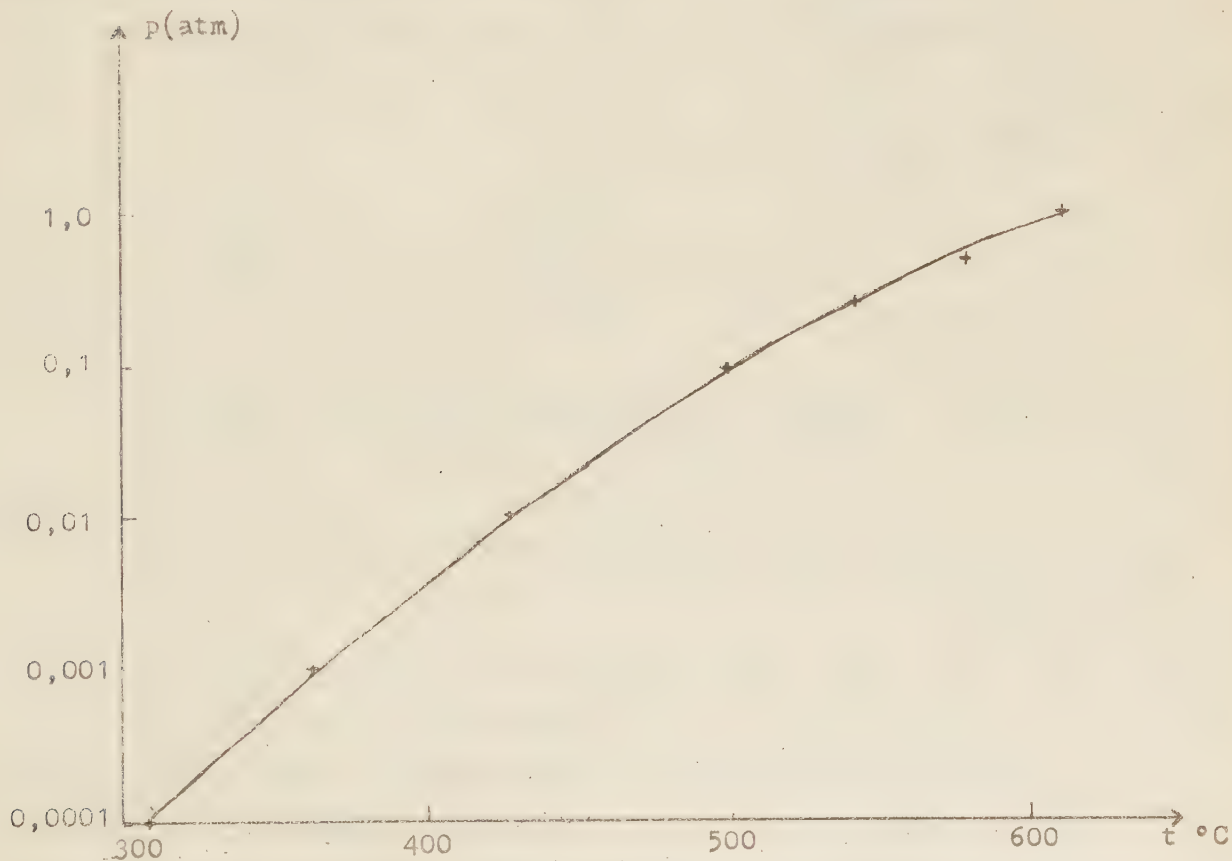
- On scelle enfin le tube en quartz au niveau de la partie étranglée.

Conditions d'excitation

L'émission optimale du spectre moléculaire de As_2 a lieu lorsque la température du mélange est de 350°C ; la pression de vapeur saturante de l'arsenic est alors, d'après Pascal⁽¹²⁾, égale à 0,6 mm de mercure. La décharge qui, dans ces conditions, est violacée, devient blanchâtre si la température augmente, et finit par s'éteindre à 420°C ; la courbe de pression de vapeur saturante représentée sur la figure 4 montre, en effet, que celle-ci croît très rapidement avec la température.

Figure 4

Courbe de tension de vapeur de l'arsenic entre 300 et 610°C .



Spectrographe utilisé

L'appareil dispersif utilisé est un spectrographe SOFICA à réseau concave, ouvert à $f/19$. Le réseau à réflexion est utilisé dans le 1er ou dans le 2ème ordre ; il a une surface gravée de 74×36 mm, et comporte 1200 traits par mm. Son rayon de courbure est de 134 cm ; il donne une dispersion linéaire de $5,55 \text{ Å/mm}$ dans le 1er ordre, et de $2,75 \text{ Å/mm}$ dans le 2ème ordre.

La lentille collimatrice, en quartz, de distance focale 18 cm pour la radiation 2600 Å , forme l'image de la source dans le plan du réseau. La largeur de la fente employée est de $\frac{2}{100}$ de mm. On obtient ainsi un pouvoir de résolution de 46000 dans le 2ème ordre.

Comme les trajets optiques à l'intérieur de l'appareil sont longs, il est nécessaire de réguler la température du laboratoire à $0,5^\circ\text{C}$ près.

L'observation du rayonnement se fait dans l'axe du tube à décharge, qui coïncide ainsi avec l'axe optique du spectrographe.

Mesure des longueurs d'ondes

Les spectres sont enregistrés sur film Kodak "Spectrum Analysis N°1" ou "SWR" ; ce dernier type d'émulsion permet d'obtenir une résolution meilleure et un contraste plus grand. Les temps de pose varient entre 5 et 15 minutes si l'on utilise le réseau dans le 1er ordre, et entre 1 heure et 1 heure 30 si l'on travaille dans le 2ème ordre.

Les raies de référence sont celles du spectre du fer, obtenu avec un arc alimenté sous une tension continue de 128 volts, en série avec un rhéostat.

La mesure des distances sur les clichés est effectuée au moyen d'un comparateur permettant d'apprécier des déplacements de quelques microns. On peut considérer la dispersion comme rigoureusement constante sur une distance de l'ordre de 10 millimètres : on constate, en effet, sur le spectre du fer, qu'en prenant seulement deux raies comme repères,

on peut déterminer la longueur d'onde des raies intermédiaires avec une erreur ne dépassant pas $0,02 \text{ \AA}$. Grâce à la présence de raies atomiques de l'arsenic dans la décharge, on peut tenir compte, sur certains cli- chés, d'un léger décalage entre le spectre du fer et le spectre étudié. On a, d'ailleurs, pris soin de vérifier que ce décalage est bien constant sur toute la longueur du film ; le décalage maximum dont il a fallu te- nir compte est de $0,07 \text{ \AA}$.

Les longueurs d'ondes des raies du fer sont celles données par la table de Saidel, Prokofjew et Raiski⁽¹³⁾ ; celles qui servent de repères sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Longueurs d'ondes des raies du fer ayant servi de repères

$\lambda (\text{\AA})$	$\lambda (\text{\AA})$	$\lambda (\text{\AA})$
2385,01	2461,86	2737,83
2399,24	2476,65	2751,81
2404,43	2479,62	2768,93
2413,31	2489,82	2779,30
2424,14	2498,89	2780,70
2432,87	2506,09	2783,70
2434,94	2519,63	2789,80
2436,34	2525,02	2795,54
2444,51	2534,42	2827,90
2446,10	2553,19	
2453,47	2563,47	

Les nombres d'ondes sont déduits des longueurs d'ondes mesurées au moyen de la table de nombre d'ondes de Charles Dewitt Coleman, William R. Bozman et William F. Meggers⁽¹⁴⁾.

On peut considérer que les longueurs d'ondes des raies sont mesu- rées avec une erreur de $0,02 \text{ \AA}$, ce qui, dans les régions spectrales con- sidérées, correspond à une incertitude moyenne sur les nombres d'ondes de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ environ.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DU SPECTRE DE L'ARSENIC

OBSERVE DANS LES CONDITIONS DECRITES PRECEDEMMENT

Le dispositif utilisé permet d'exciter les spectres atomique et moléculaire de l'arsenic. On observe le spectre de bandes avec une intensité ~~relativement forte dans la région spectrale~~ comprise entre 2380 et 3300 Å. Dans la région visible, au contraire, le spectre moléculaire est extrêmement faible, et on n'a pu obtenir de clichés suffisamment nets pour effectuer des mesures.

Les bandes observées dans l'ultraviolet sont dégradées vers le rouge; elles appartiennent aux systèmes A et B de la classification de Almy et Kinzer⁽⁷⁾. On a mesuré les nombres d'ondes de leurs arêtes; les résultats figurent, avec les valeurs des nombres quantiques v' et v'' qui leur sont attribués, dans les tableaux II et III; les tableaux IV et V sont les tableaux de Deslandres correspondants.

Pour effectuer l'étude de la structure de rotation, on a utilisé des spectrogrammes obtenus dans le 2ème ordre du réseau. Toutefois, sur ces derniers, les bandes situées du côté des grandes longueurs d'ondes apparaissent extrêmement faibles, car cette région spectrale se trouve en dehors du "blaze" du réseau. Aussi, notre étude des structures de rotation porte-t-elle essentiellement sur les bandes de plus courtes longueurs d'ondes.

Tableau II

Système A → X

Attribution (v', v'')	$\nu_H(\text{cm}^{-1})$	Attribution (v', v'')	$\nu_H(\text{cm}^{-1})$
8,30	30486,7	6,11	37257,7
8,29	30847,1	0,7	37315,5
6,27	31090,5	7,11	37503,2
7,27	31337,5	4,9	37527,3
5,24	31938,5	0,6	37726,9
5,23	32316,1	7,10	37909,4
9,25	32573,3	1,6	37989,7
8,24	32690,6	3,7	38045,6
4,21	32791,3	3,6	38459,9
2,19	33040,4	8,9	38555,1
4,20	33174,8	5,7	38628,7
7,22	33200,4	4,6	38763,1
2,18	33425,5	6,7	38889,8
2,17	33816,0	7,7	39136,8
2,16	34206,7	4,5	39179,6
5,18	34224,8	8,7	39377,5
2,15	34601,2	5,5	39459,2
5,17	34615,8	7,6	39550,3
4,16	34732,8	4,4	39597,0
9,19	34839,7	9,7	39631,9
2,14	34997,7	5,4	39877,9
4,15	35119,6	4,3	40018,9
1,13	35147,8	6,4	40138,1
9,18	35229,0	5,3	40298,3
6,16	35268,9	9,5	40463,1
2,13	35396,7	6,3	40559,7
7,16	35515,9	5,2	40720,8
1,12	35544,3	7,3	40804,5
6,15	35661,0	9,4	40884,9
1,11	35947,6	6,2	40982,2
2,11	36197,4	7,2	41227,2
7,14	36302,3	6,1	41407,7
1,10	36352,7	8,2	41469,3
0,9	36759,1	7,1	41651,6
0,8	36903,0	9,2	41724,9
4,10	37122,0	8,1	41893,6
1,8	37168,7	9,1	42147,6

Tableau III

Systeme B $\rightarrow$ X

Attribution (v', v'')	$\nu_H(\text{cm}^{-1})$	Attribution (v', v'')	$\nu_H(\text{cm}^{-1})$
5,29	30689,0	0,9	37064,6
7,30	30781,0	4,11	37342,4
4,28	30806,6	0,8	37476,4
3,27	30902,0	5,11	37582,4
2,26	30986,3	0,7	37886,4
2,25	31358,9	5,10	37989,7
1,24	31442,8	1,7	38132,7
2,24	31731,8	6,10	38219,2
1,23	31819,6	0,6	38300,2
2,23	32103,4	6,9	38628,7
1,22	32194,6	0,5	38718,1
2,22	32481,8	1,5	38961,2
1,21	32573,2	4,7	38974,7
2,21	32860,1	6,8	39036,6
1,19	33340,0	1,4	39377,5
1,18	33727,1	5,6	39631,9
1,17	34115,3	3,4	39950,0
6,19	34656,1	6,5	40283,1
2,14	35586,7	3,3	40372,6
1,13	35694,2	5,4	40463,1
1,12	36095,9	5,3	40884,9
1,11	36499,4	5,2	41307,3
6,14	36617,2	6,2	41539,6
4,12	36943,7	6,1	41964,9

$\begin{matrix} V'' \\ V' \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0						-	-	-																							
1						-	-	-	-	-	-	-	-																		
2												-	-	-	-	-	-	-	-	-											
3						-	-	-																							
4				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
5			-	-	-	-	-	-																-	-						
6		-	-	-	-	-	-	-																							
7		-	-	-	-	-	-	-																							
8		-	-	-	-	-	-	-																							
9		-	-	-	-	-	-	-																							
10																															

Tableau IV

Répartition des bandes du système A → X

$V'' \backslash V'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
0						—	—	—	—	—																						
1				—	—	—	—	—		—	—	—	—	—				—	—	—		—	—	—	—	—						
2															—						—	—	—	—	—	—	—					
3				—																								—				
4								—				—	—																—			
5			—	—	—	—				—	—	—																		—		
6		—	—					—	—	—	—				—					—												—
7																																—
8																																

Tableau V

Répartition des bandes du système $B \rightarrow X$

Comme la plupart des bandes des deux systèmes sont situées dans la même région spectrale, leurs structures fines se recouvrent. Cependant, les bandes de certaines progressions sont bien isolées, et il a été alors possible d'analyser la structure de rotation de ces dernières.

Système A $\rightarrow$ X

Les bandes des progressions $v'=1$, $v'=5$, $v'=6$, $v'=7$ présentent une structure fine nette, constituée d'une série de composantes alternativement fortes et faibles, régulièrement espacées ; leurs arêtes sont nettement observables. On constate que des fluctuations importantes apparaissent dans l'intensité des raies de rotation, particulièrement dans les bandes de la progression $v'=5$.

Il n'est pas possible d'observer la structure des bandes de progressions $v'=2$, $v'=3$ et $v'=4$ situées du côté des courtes longueurs d'ondes : leurs intensités sont en effet extrêmement faibles et leurs structures ne sont pas nettes. Ce phénomène se reproduit identiquement sur tous les spectrogrammes obtenus, et l'on doit donc le regarder comme dû à la décharge elle-même. Les bandes appartenant à la progression $v'=2$ situées du côté des grandes longueurs d'ondes sont beaucoup plus intenses et présentent une structure bien développée ; cependant, elles sont recouvertes partiellement par les bandes de la progression $v'=1$ du système B. Dans ces conditions, seules les composantes de rotation de nombres quantiques élevés sont bien isolées.

Dans les bandes provenant du niveau $v'=8$, l'intensité diminue brusquement à 15 cm^{-1} de l'arête, la structure disparaît alors dans un intervalle spectral de 3 cm^{-1} , puis quelques raies irrégulièrement espacées réapparaissent. La structure fine des bandes de la progression $v'=9$ n'est pas résolue ; de plus, elle s'arrête brusquement à 23 cm^{-1} environ de l'arête.

Aucune transition n'apparaît pour des niveaux plus élevés de l'état supérieur. Par ailleurs, on n'observe aucune bande de la progression $v''=0$.

Système B $\rightarrow$ X

Comme dans le système précédent, on ne peut y distinguer qu'un nombre limité de bandes isolées.

Les bandes de la progression $v' = 0$ ont une structure fine nette, sans alternance d'intensité appréciable. La bande dont l'arête a pour nombre d'ondes $39136,8 \text{ cm}^{-1}$ avait été attribuée par Almy et Kinzer⁽⁷⁾ à la transition (7,7) du système A $\rightarrow$ X et à la transition (0,4) du système B $\rightarrow$ X ; cette dernière attribution se révèle douteuse lorsqu'on examine les structures de rotation ; en effet, les composantes de cette bande présentent une alternance d'intensité, alors qu'on n'en observe aucune dans les bandes de la progression $v' = 0$ du système B $\rightarrow$ X ; de plus, les raies de rotation s'écartent beaucoup plus rapidement que celles des bandes de cette même progression.

Les bandes (1,11) et (1,12), qui ont un aspect identique, sont bien isolées. Contrairement à ce qu'on observe pour la progression $v' = 0$, une alternance d'intensité assez marquée apparaît dans leur structure de rotation. Si la bande (1,11) peut être attribuée également à la transition (0,9) du système A, l'écart ΔG entre le nombre d'ondes de l'arête de cette bande et celui de la bande (1,12) est trop différent de l'écart $\Delta G_{9\frac{1}{2}}^{10}$ pour que cette dernière bande puisse appartenir à la transition (0,10) du système A.

On remarque que la progression $v' = 3$ est très peu développée ; par ailleurs, il est difficile de distinguer les arêtes des bandes correspondantes car elles sont diffuses ; les bandes (3,3) et (3,4) ne sont pas superposées à d'autres bandes, et leurs composantes de rotation ne présentent pas d'alternance d'intensité.

Une seule bande de la progression $v' = 5$ est suffisamment isolée ; elle possède une arête nette suivie d'une zone sombre qui s'arrête brusquement au bout de 20 cm^{-1} environ ; ensuite apparaissent quelques raies larges et régulièrement espacées, présentant une alternance d'intensité.

Les bandes (6,1) et (6,2) sont extrêmement faibles, et leur structure disparaît à 17 cm^{-1} environ de l'arête.

Quant aux autres progressions, il est difficile d'y observer des bandes suffisamment isolées pour permettre un examen des structures de rotation.

Dans nos conditions expérimentales, le spectre de la molécule As_2 comporte moins de bandes que n'en ont publiées Almy et Kinzer⁽⁷⁾⁽⁹⁾. Toutefois, les structures fines des bandes sont bien développées, ce qui a permis d'entreprendre l'étude de celles de certaines bandes du système $A \rightarrow X$.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE LA DIFFERENCE $B'' - B'$ DES CONSTANTES DE ROTATION

DES ETATS INFÉRIEUR ET SUPÉRIEUR DES BANDES DU SYSTÈME $A \rightarrow X$

Cette étude porte sur 18 bandes du système $A \rightarrow X$ suffisamment isolées pour permettre l'analyse de la structure de rotation. Les nombres d'ondes ν_H de leurs arêtes, ainsi que les nombres quantiques de vibration des transitions correspondantes, sont rassemblés dans le tableau VI. Une alternance d'intensité est visible pour les composantes de rotation de toutes ces bandes.

Tableau VI

Nombres d'ondes et attribution des bandes étudiées

(v', v'')	$\nu_H (\text{cm}^{-1})$	(v', v'')	$\nu_H (\text{cm}^{-1})$
0,7	37315,5	5,4	39877,9
0,6	37726,9	5,3	40298,3
1,12	35544,3	6,3	40559,7
1,11	35947,6	6,2	40982,2
1,10	36352,7	7,7	39136,8
2,18	33425,5	7,6	39550,3
2,17	33816,0	7,3	40804,5
2,16	34206,7	7,2	41227,2
2,15	34601,2	7,1	41651,6

Interprétation de l'alternance d'intensité observée

Dans toutes ces bandes, les composantes de rotation ne sont résolues qu'à partir d'une certaine distance de l'arête ; il est, par conséquent, impossible d'observer l'origine et les premières raies. L'alternance d'intensité qui apparaît loin de l'arête peut s'interpréter de deux façons différentes :

1°) Les raies fortes et les raies faibles forment deux branches différentes.

2°) Toutes les raies appartiennent à une branche unique, et l'alternance d'intensité est due au spin nucléaire I de la molécule. Les noyaux d'arsenic suivent la statistique de Fermi, avec un spin nucléaire I égal à $\frac{3}{2}$. Dans ces conditions, les niveaux de rotation symétriques et antisymétriques ont un poids statistique différent :

Rappelons que la fonction d'onde Ψ de la molécule est le produit de la fonction d'onde électronique, de la fonction d'onde de vibration et de la fonction d'onde de rotation :

$$\Psi = \Psi_e \cdot \frac{1}{r} \Psi_v \cdot \Psi_r$$

Dans une molécule homonucléaire intervient une symétrie d'échange des noyaux : si dans cette symétrie la fonction Ψ reste inchangée, l'état correspondant est un état symétrique ; si elle change de signe, l'état correspondant est un état antisymétrique.

Il intervient également une symétrie d'échange des spins nucléaires. La fonction d'onde de spin nucléaire, Ψ_N , soit change de signe, soit reste inchangée dans cette symétrie.

On définit la fonction d'onde totale Ψ_T comme étant le produit de la fonction d'onde Ψ de la molécule par la fonction de spin nucléaire Ψ_N :

$$\Psi_T = \Psi \cdot \Psi_N$$

Suivant la nature des fonctions Ψ et Ψ_N , la fonction Ψ_T peut être symétrique ou antisymétrique.

Les molécules homonucléaires formées par deux atomes dont les noyaux suivent la statistique de Fermi ne peuvent posséder que des états pour lesquels la fonction Ψ_T est antisymétrique.

D'après les règles d'addition des vecteurs moments, le spin nucléaire total T peut prendre les valeurs :

$$T = 2I, 2I-1, \dots, 0$$

Dans un champ magnétique, les composantes de T dans la direction de ce champ sont quantifiées, avec un nombre quantique M_T pouvant prendre les valeurs :

$$M_T = T, (T-1), (T-2), \dots, -(T-1), -T$$

A chaque valeur de M_T correspond une valeur de la fonction d'onde de spin nucléaire Ψ_N .

On montre que pour les valeurs de T égales à $2I, 2I-2, \dots$, les fonctions d'ondes de spin nucléaire Ψ_N attachées aux différentes valeurs de M_T correspondantes sont toutes symétriques, tandis que pour les valeurs de T égales à $2I-1, 2I-3, \dots$, elles sont toutes antisymétriques.

Dans le cas où $I = \frac{3}{2}$, T peut prendre les valeurs $T = 3, 2, 1, 0$. Les fonctions d'ondes de spin nucléaire Ψ_N sont symétriques pour :

$$T = 3 \quad \text{avec : } M_T = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$T = 1 \quad \text{avec : } M_T = 1, 0, -1$$

Elles sont antisymétriques pour :

$$T = 2 \quad \text{avec : } M_T = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$T = 0 \quad \text{avec : } M_T = 0$$

Il y a donc 10 fonctions Ψ_N symétriques et 6 antisymétriques.

Seuls peuvent exister les états pour lesquels la fonction d'onde totale Ψ_T est antisymétrique ; par suite, les états symétriques (pour lesquels Ψ est symétrique) correspondent aux fonctions d'ondes Ψ_N antisymétriques : ils ont donc un poids statistique égal à 6. Les états antisymétriques (pour lesquels Ψ est antisymétrique) correspondent aux fonctions d'ondes Ψ_N symétriques : ils ont donc un poids statistique égal à 10.

Ainsi, les niveaux de rotation symétriques et antisymétriques successifs ont un poids statistique différent ; leur rapport est égal à $\frac{5}{3}$. Cela se manifeste pour tous les états électroniques de la molécule As_2 . Il peut en résulter une alternance dans les intensités des composantes de rotation des bandes d'une transition donnée, en particulier lorsqu'un état Σ intervient dans cette transition.

Les études d'absorption de Gibson et Macfarlane⁽⁸⁾ ont conduit ces auteurs à identifier l'état inférieur de la transition $A \rightarrow X$ à l'état fondamental de la molécule. D'autre part, par analogie avec les molécules identiques correspondant aux autres éléments du même groupe, l'azote et le phosphore, Almy et Kinzer ont admis qu'il s'agit d'un état $^1\Sigma_g^+$. Pour les transitions électroniques de singlets aboutissant à cet état, les composantes de rotation doivent donc être alternativement intenses et faibles.

Par ailleurs, si on essaie de classer les raies fortes et les raies faibles en deux branches distinctes, on est conduit à prendre une valeur de la constante de rotation de l'état fondamental supérieure à celle du même état de la molécule P_2 ($B_e = 0,3033$), ce qui semble peu probable, compte tenu des masses atomiques respectives des deux éléments arsenic et phosphore.

L'ensemble de ces considérations permet donc d'éliminer la première hypothèse et d'admettre que la série des raies observée forme une branche unique.

Formules exprimant les nombres d'ondes des raies de rotation des diverses branches d'une bande électronique

Nous rappellerons les formules correspondant aux différentes transitions possibles dans une bande électronique pour une transition entre des états de singlets .

$$\text{Branche P } (\Delta K = -1) : \nu = \nu_0 - (B' + B'')K - (B'' - B')K^2 + \dots \quad (1)$$

$$\text{Branche R } (\Delta K = +1) : \nu = \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')K - (B'' - B')K^2 + \dots \quad (2)$$

$$\text{Branche Q } (\Delta K = 0) : \nu = \nu_0 - (B'' - B')K - (B'' - B')K^2 + \dots \quad (3)$$

ν_0 désignant l'origine de la bande, B' la constante de rotation du niveau supérieur et B'' celle du niveau inférieur.

Nous négligerons, dans la discussion qui suit, les termes en K de degré supérieur à 2, qui interviennent seulement pour les valeurs très élevées du nombre quantique.

En fonction du nombre quantique de vibration v , les constantes B varient suivant la relation approchée :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Détermination de $B'' - B'$

Une méthode de détermination de $B'' - B'$ consiste à calculer l'écart second entre les raies ; en effet, les formules (1), (2), (3) montrent que cet écart est constant et égal à $2(B'' - B')$. Cette méthode est beaucoup trop imprécise dans le cas des transitions étudiées : l'écart second est en effet très faible devant l'incertitude qui existe sur les mesures des nombres d'ondes des raies.

On a donc utilisé une méthode graphique plus précise.

1°) Cas d'une branche P ou R

La branche P et la branche R peuvent se représenter par la formule unique :

$$\nu = \nu_0 + (B'' + B')m - (B'' - B')m^2 \quad (5)$$

avec $m = -K$ pour la branche P et $m = K+1$ pour la branche R.

La méthode suivante, proposée par Ruamps⁽¹⁵⁾, permet de déterminer directement $B'' - B'$ si l'on connaît les nombres d'ondes d'un certain nombre de composantes successives et celui de l'arête :

le nombre quantique m_H de la raie formant l'arête se détermine en écrivant $\frac{dv}{dm} = 0$, ce qui conduit à :

$$m_H = \frac{B' + B''}{2(B'' - B')}$$

$$\text{où : } B' + B'' = 2 m_H (B'' - B') \quad (6)$$

L'intervalle séparant l'arête v_H de l'origine v_0 est donné par la relation

$$v_0 = v_H - \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')} \quad (7)$$

Compte tenu des relations (6) et (7), la relation (5) peut s'écrire :

$$v = v_H - (B'' - B') m_H^2 + 2(B'' - B') m m_H - (B'' - B') m^2$$

ou encore :

$$\sqrt{|v - v_H|} = \sqrt{|B'' - B'|} |m - m_H| \quad (8)$$

Même si m et m_H ne sont pas connus, on sait que la quantité $|m - m_H|$ augmente d'une unité lorsque l'on passe d'une raie à la suivante ; on peut donc porter sur un graphique : $\sqrt{|v - v_H|}$ en fonction d'un nombre entier ; on obtient une droite de pente : $\sqrt{|B'' - B'|}$.

2°) Cas d'une branche Q

La relation : $v = v_0 - (B'' - B')K - (B'' - B')K^2$ peut s'écrire :

$$\sqrt{|v - v_0|} = \sqrt{|B'' - B'|} \sqrt{m(m+1)} \quad \text{avec } m=K$$

Pour des valeurs de m suffisamment grandes, $\sqrt{m(m+1)} \approx m(1 + \frac{1}{2m})$. $\frac{1}{2m}$ étant très petit, on a pratiquement :

$$\sqrt{|v - v_0|} = \sqrt{|B'' - B'|} m$$

et en portant $\sqrt{|v - v_0|}$ en fonction d'un nombre entier, on obtient comme précédemment une droite de pente : $\sqrt{|B'' - B'|}$.

On a appliqué cette méthode aux diverses bandes et on a construit les courbes représentant les variations de $\sqrt{|v - v_H|}$ en fonction d'un nombre entier n . Les points obtenus sur les graphiques se répartissent très bien sur des droites dont on peut déterminer les pentes. Les graphiques sont portés sur les figures 5 à 22, et les résultats de l'analyse figurent dans le tableau VII ; $B'' - B'$ est ici positif puisque les bandes sont dégradées vers le rouge.

$\sqrt{\nu - \nu_H}$

Figure 5

$\nu_H = 37315,5 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 0, \nu'' = 7)$

$B'' - B' = 0,028$

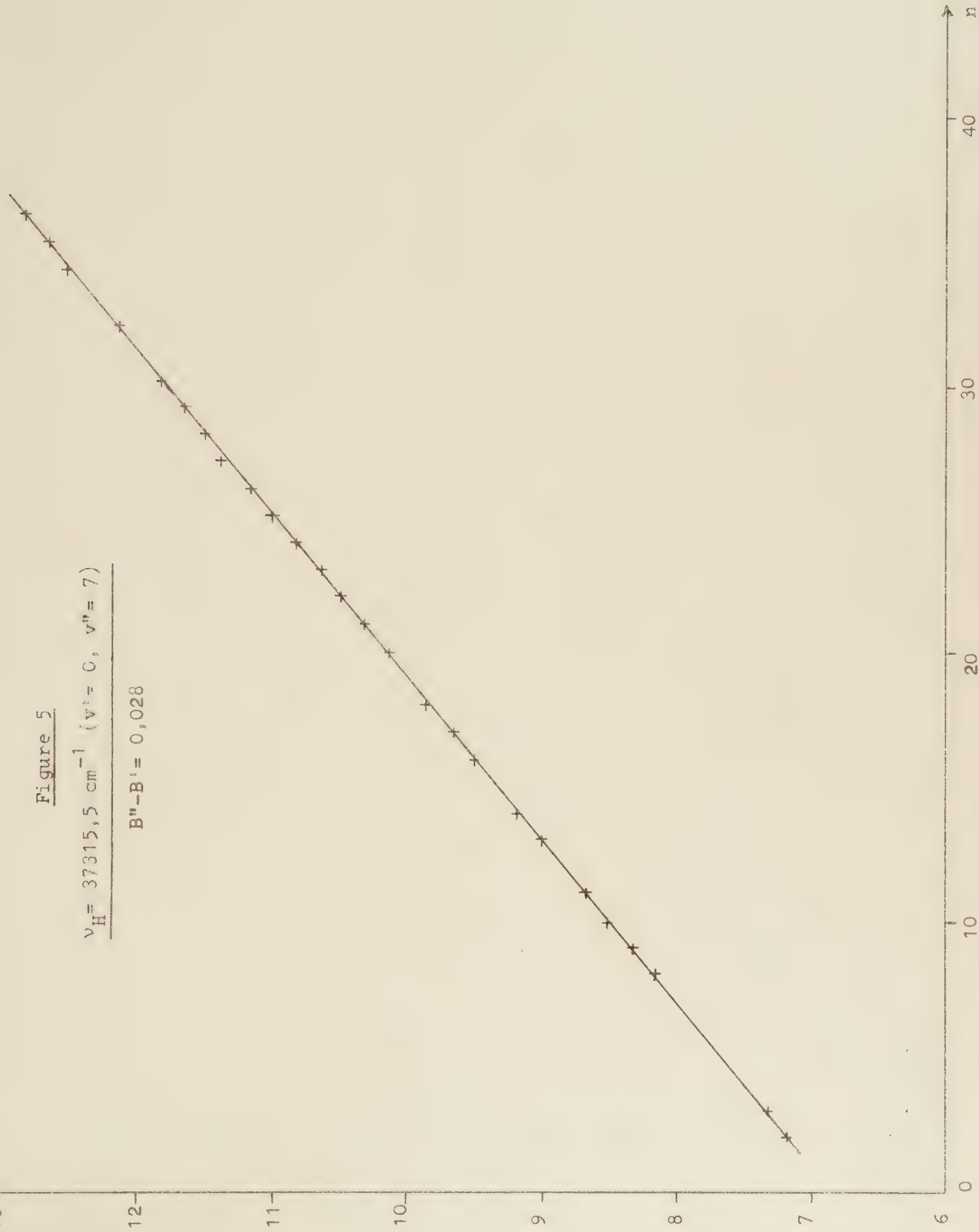




Figure 6

$$\nu_H = 37726,9 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 0, \nu'' = 6)$$

$$B'' - B' = 0,028$$



Figure 7

$$v_H = 35544,3 \text{ cm}^{-1} \quad (v' = 1, v'' = 12)$$

$$B'' - B' = 0,025$$

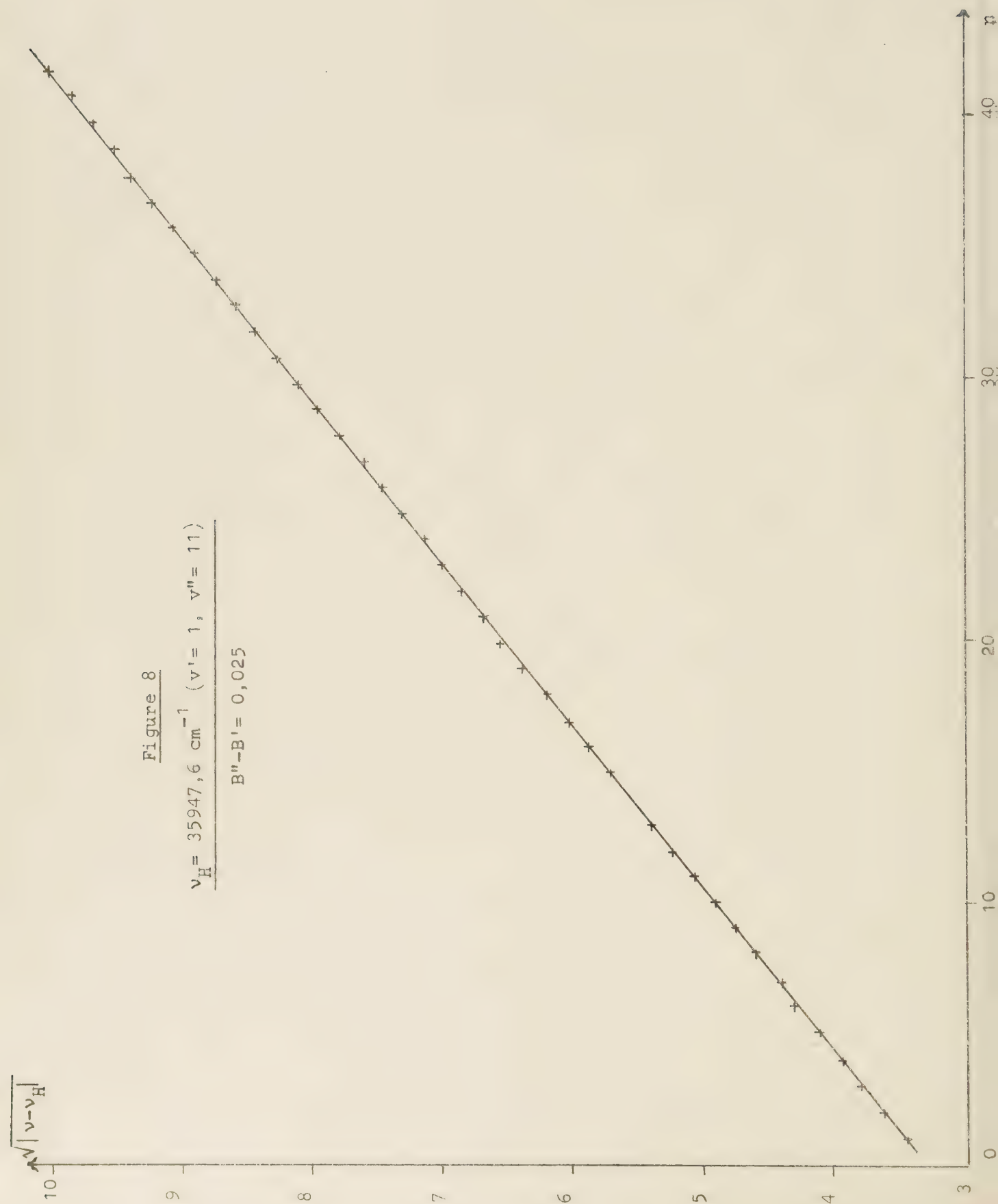


Figure 8

$$\nu_H = 35947,6 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 1, \nu'' = 11)$$

$$B'' - B' = 0,025$$

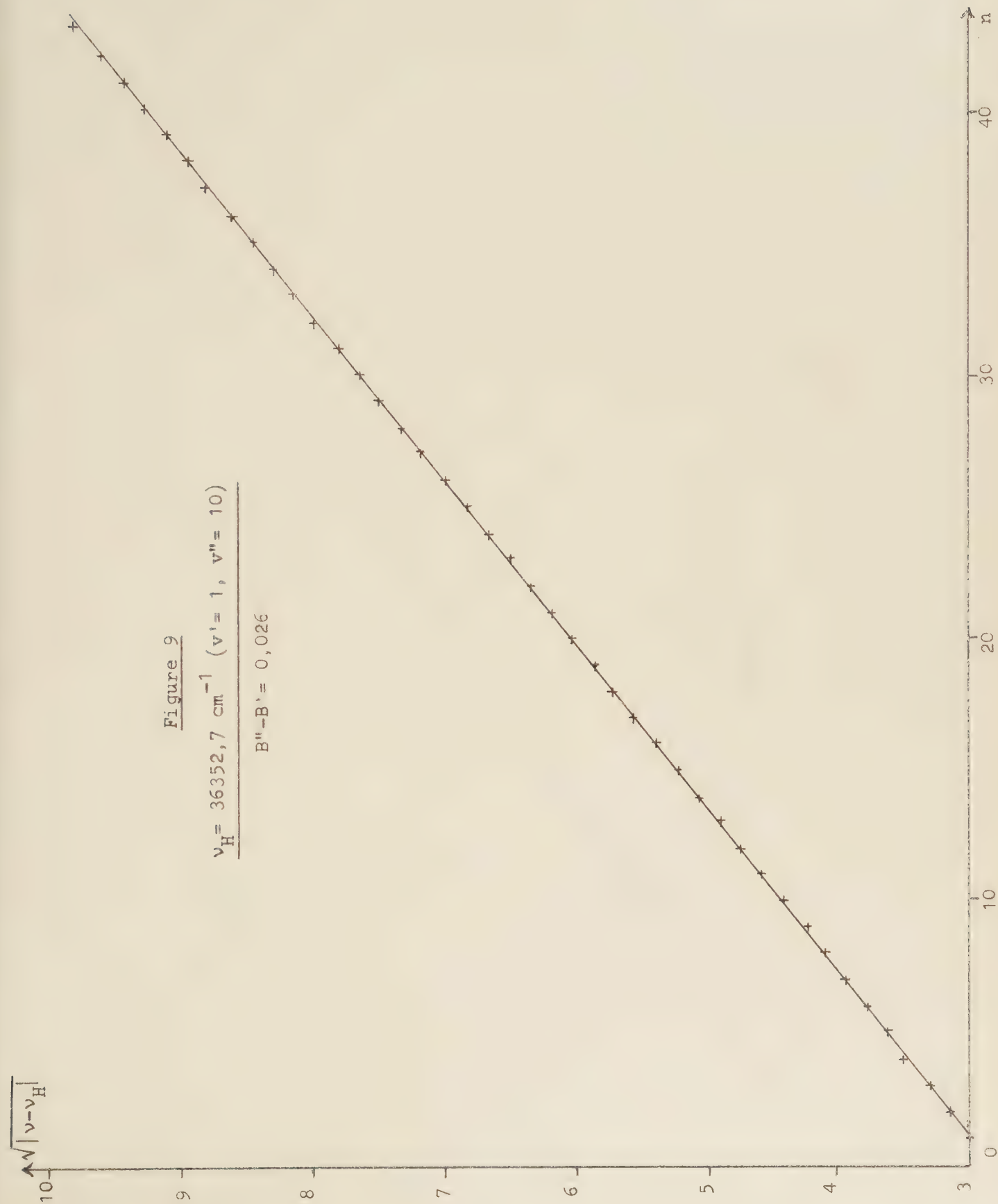


Figure 9

$$\nu_H = 36352,7 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 1, \nu'' = 10)$$

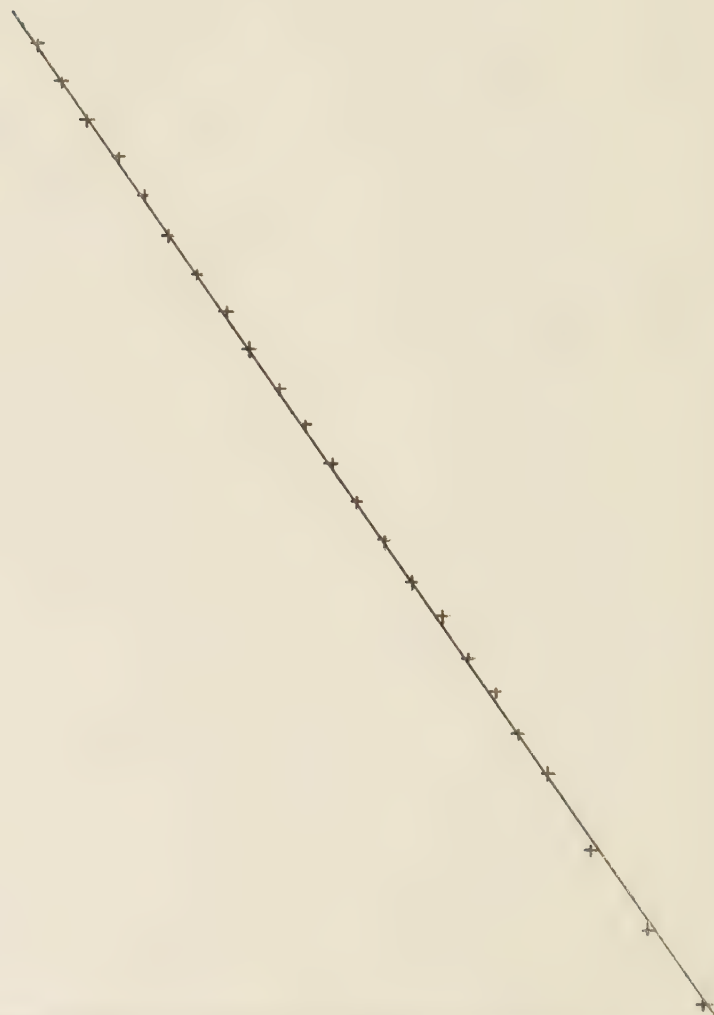
$$B'' - B' = 0,026$$

$\sqrt{|v-v_H|}$

Figure 10

$\nu_H = 33425,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu' = 2$, $\nu'' = 18$)

$B'' - B' = 0,020$

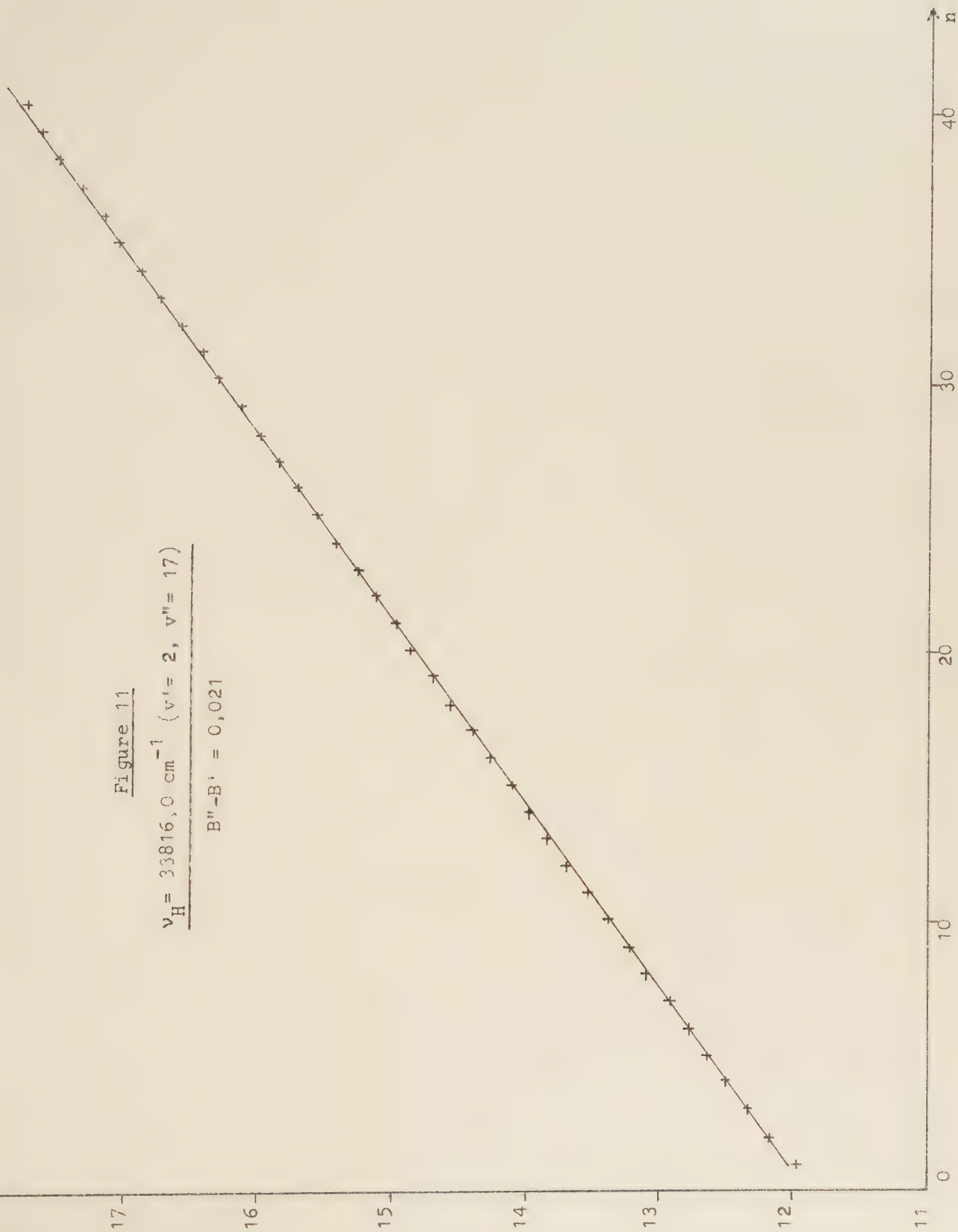


$\sqrt{v-v_H}$

Figure 11

$$v_H = 33816,0 \text{ cm}^{-1} \quad (v' = 2, v'' = 17)$$

$$B'' - B' = 0,021$$



$\sqrt{|\nu - \nu_H|}$

18

17

16

15

14

13

12

Figure 12

$\nu_H = 34206,7 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 2, \nu'' = 16)$

$B'' - B' = 0,022$



Figure 13

$$\nu_H = 34601,2 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 2, \nu'' = 15)$$

$$B'' - B' = 0,022$$



$\sqrt{v - v_H}$

Figure 16

$v_H = 40559,7 \text{ cm}^{-1} \quad (v' = 6, v'' = 3)$

$B'' - B' = 0,033$

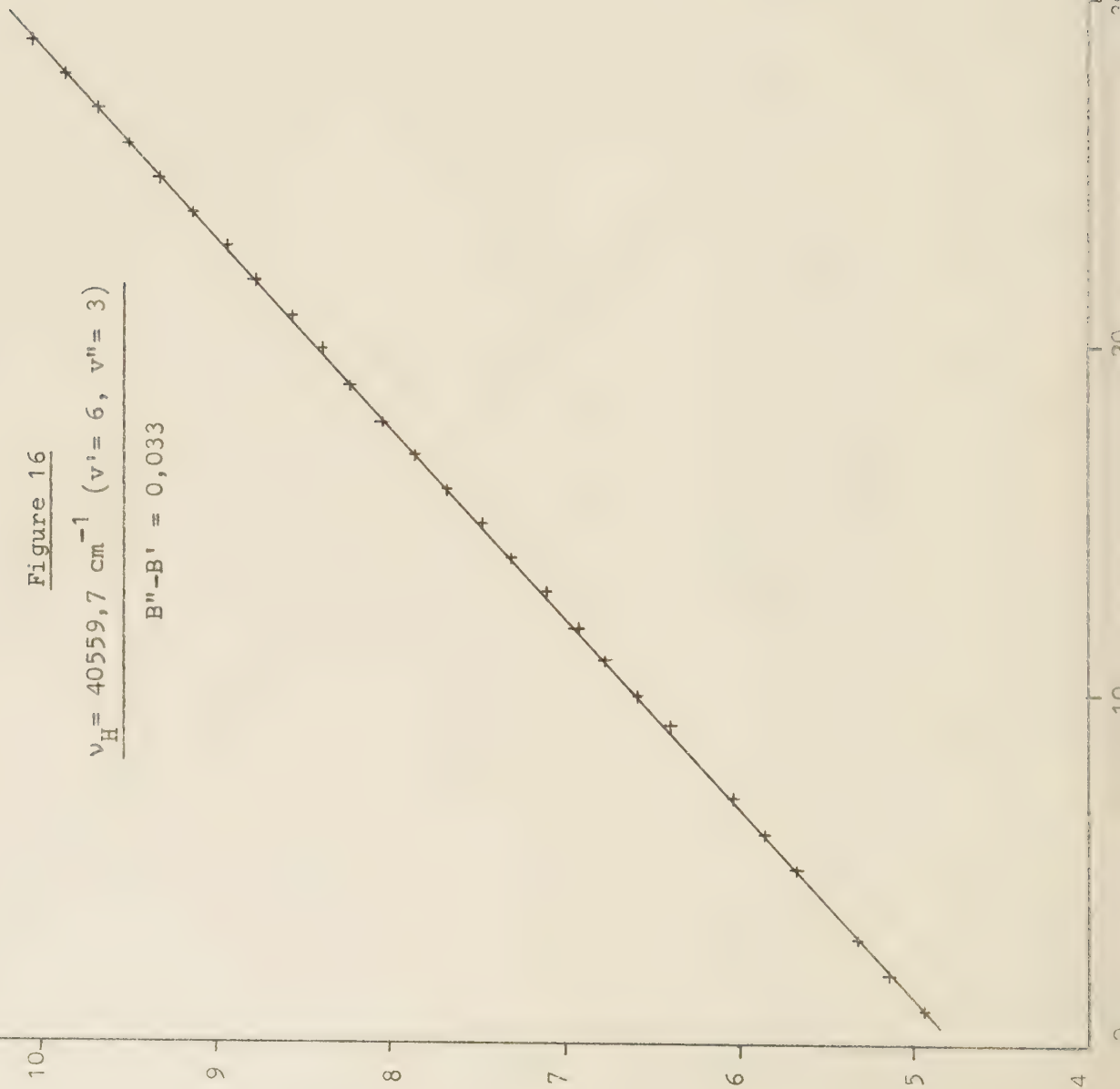




Figure 18

$$\nu_H = 39136,8 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 2, \nu'' = 7)$$

$$B'' - B' = 0,033$$

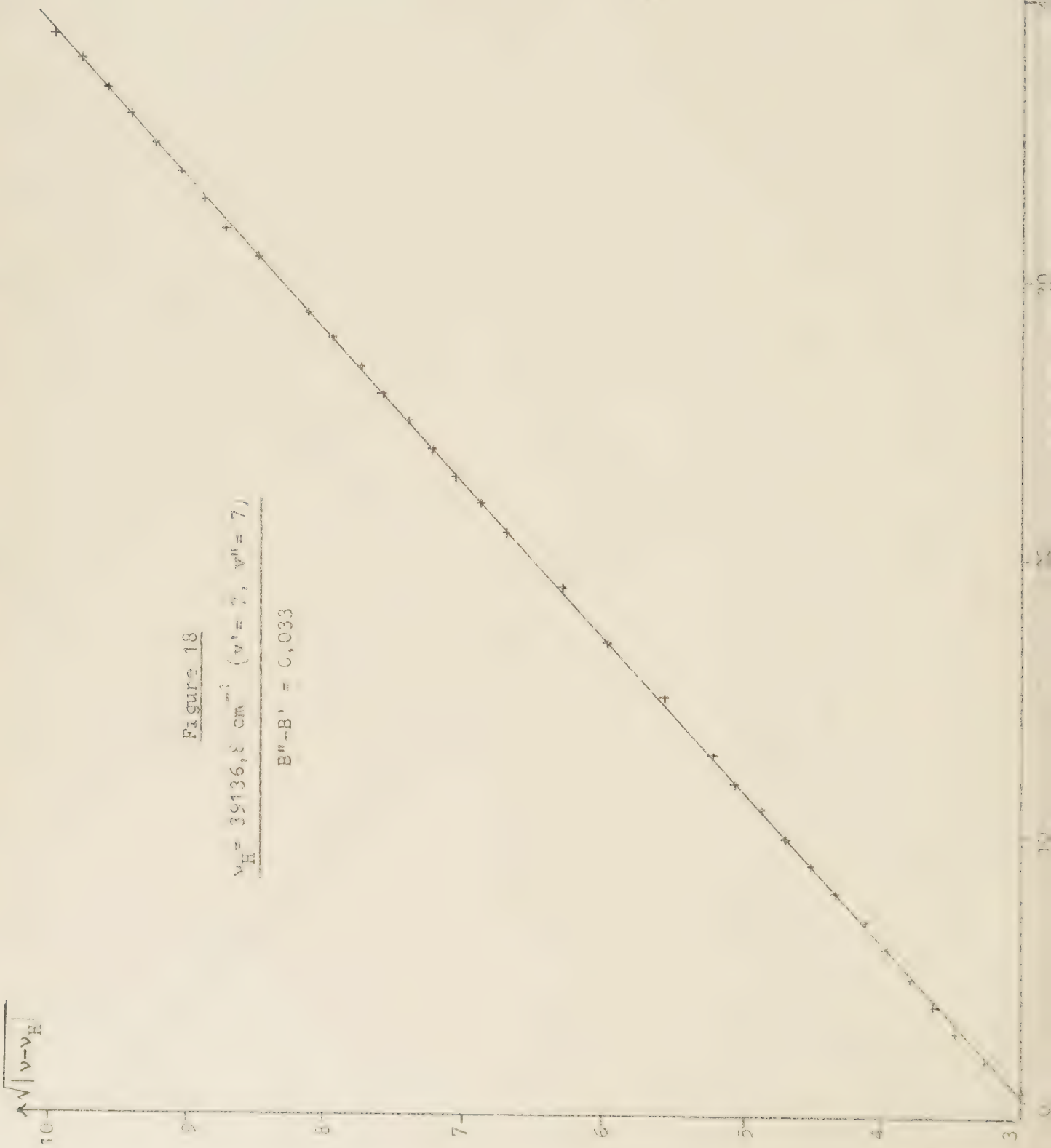


Figure 19

$$\nu_H = 39550,3 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 7, \nu'' = 6)$$

$$B'' - B' = 0,033$$

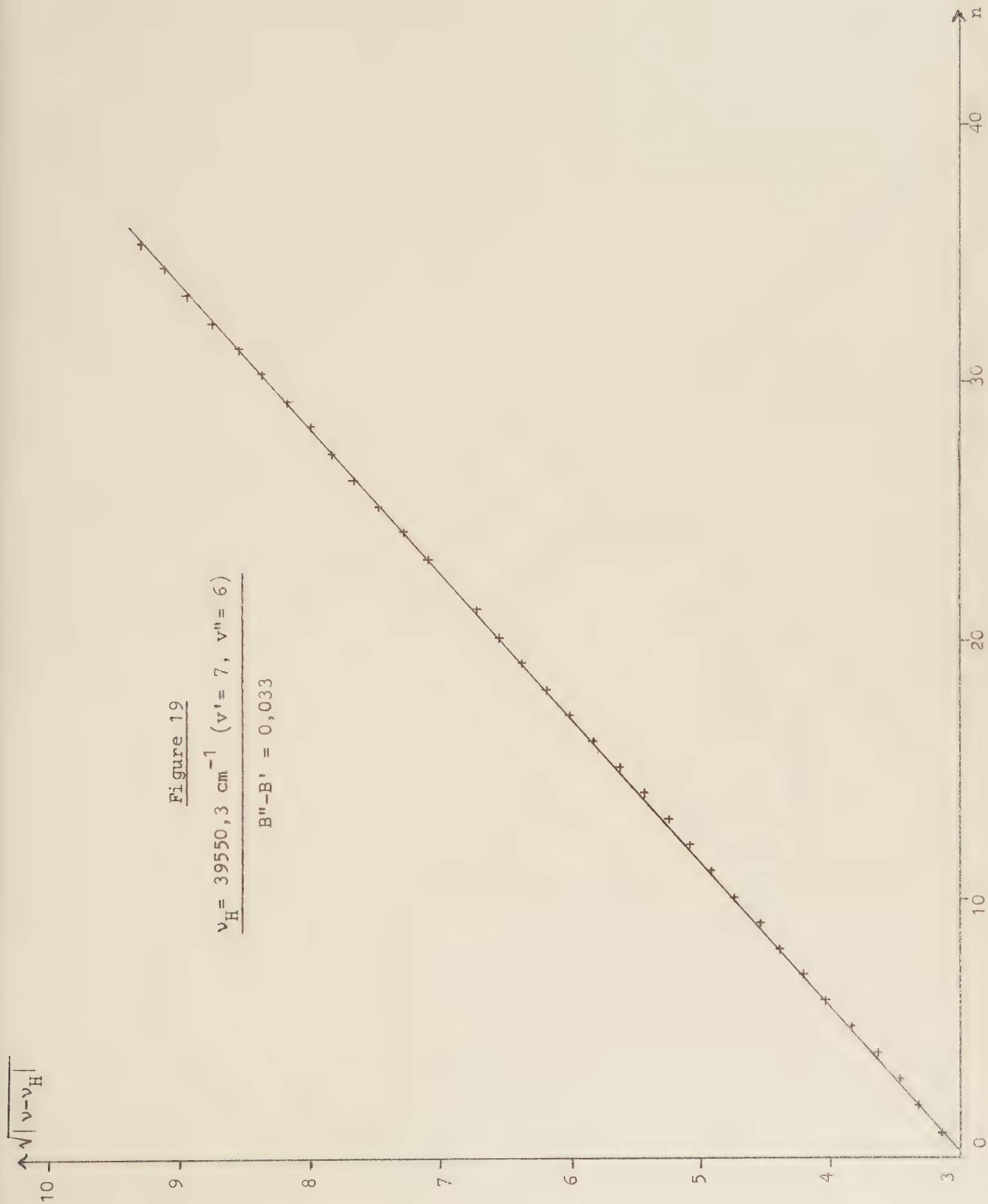


Figure 20

$$\nu_H = 40804,5 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 7, \nu'' = 3)$$

$$B'' - B' = 0,034$$

$\nu - \nu_H$

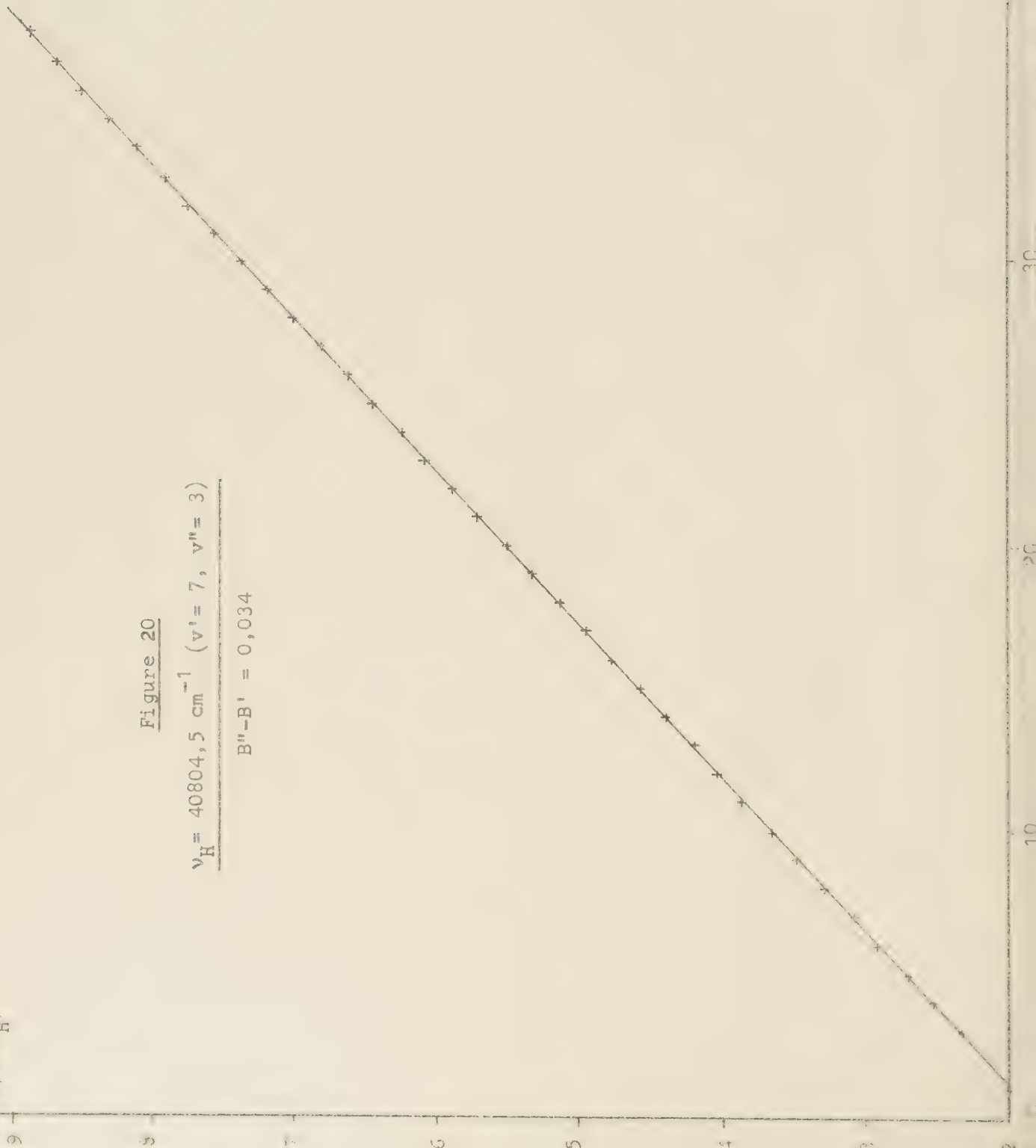




Figure 21

$\nu_H = 41227, 2 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu' = 7, \nu'' = 2$)

$B'' - B' = 0,035$

$\Delta \nu | \nu - \nu_H |$

Figure 22

$\nu_H = 41651,6 \text{ cm}^{-1} \quad (\nu' = 7, \nu'' = 1)$

$B'' - B' = 0,035$

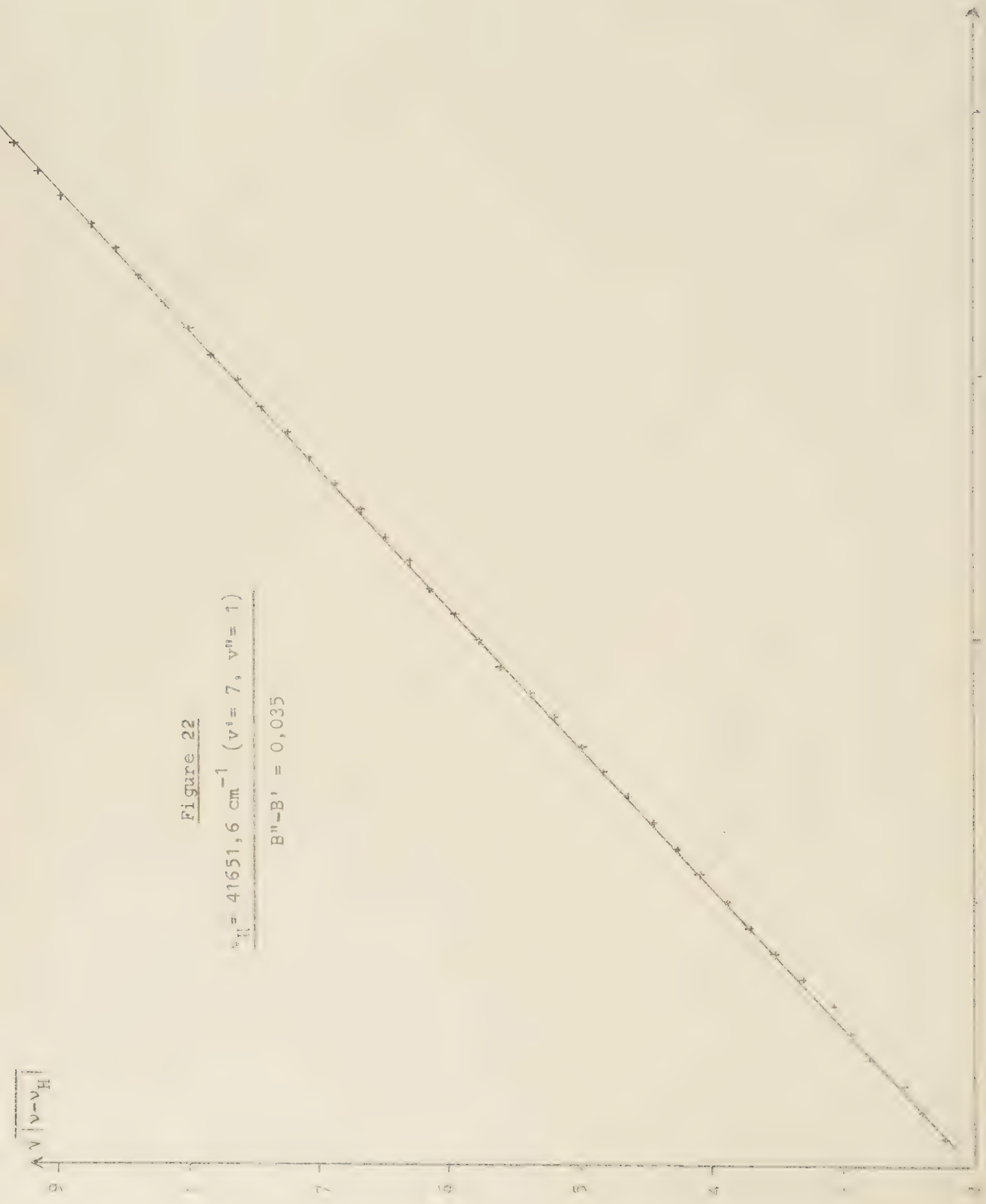


Tableau VII

Mesure des différences B''-B'

v', v''	$v_H (cm^{-1})$	$B''-B' (cm^{-1})$	v', v''	$v_H (cm^{-1})$	$B''-B' (cm^{-1})$
0,7	37315,5	0,028	5,4	39877,9	0,032
0,6	37726,9	0,028	5,3	40298,3	0,032
1,12	35544,3	0,025	6,3	40559,7	0,033
1,11	35947,6	0,025	6,2	40982,2	0,033
1,10	36352,7	0,026	7,7	39136,8	0,033
2,18	33425,5	0,020	7,6	39550,3	0,033
2,17	33816,0	0,021	7,3	40804,5	0,034
2,16	34206,7	0,022	7,2	41227,2	0,035
2,15	34601,2	0,022	7,1	41651,6	0,035

Précision de la mesure

La pente de la droite peut se déterminer à l'aide des deux points extrêmes situés sur celle-ci.

Soient v_1 le nombre d'ondes de la raie correspondant au 1er point, v_{n+1} celui de la raie correspondant au 2ème point ; cette dernière raie est la $n^{\text{ème}}$ observée après la première.

Posons $y = B''-B'$; la pente de la droite peut alors s'exprimer par :

$$\sqrt{y} = \frac{1}{n} (\sqrt{v_H - v_{n+1}} - \sqrt{v_H - v_1}) \quad (10)$$

En différentiant cette expression, on obtient :

$$\frac{dy}{\sqrt{y}} = \frac{1}{n} \left[\frac{d(v_H - v_{n+1})}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} - \frac{d(v_H - v_1)}{\sqrt{v_H - v_1}} \right]$$

$$\text{soit : } \frac{dy}{\sqrt{y}} = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{1}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} - \frac{1}{\sqrt{v_H - v_1}} \right) dv_H - \frac{dv_{n+1}}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} + \frac{dv_1}{\sqrt{v_H - v_1}} \right] \quad (11)$$

En supposant que l'on fasse la même erreur Δv sur le nombre d'ondes de l'arête et sur celui des raies, l'incertitude Δy sur y est donnée par :

$$\frac{\Delta y}{\sqrt{y}} = \frac{\Delta v}{n} \left[\left| \frac{1}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} - \frac{1}{\sqrt{v_H - v_1}} \right| + \frac{1}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} + \frac{1}{\sqrt{v_H - v_1}} \right] \quad (12)$$

A titre d'exemple, donnons le calcul de l'incertitude sur la mesure de $B''-B'$ relative à la bande 41651,6 (figure 21) :

$$\begin{aligned} y &= B'' - B' = 0,035 & \text{soit } \sqrt{y} &= 0,187 \\ \sqrt{v_H - v_1} &= 2,00 \\ \sqrt{v_H - v_{n+1}} &= 9,24 \\ n &= 39 \\ \Delta v &= 0,3 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta y &= 0,187 \cdot \frac{0,3}{39} \left[\frac{1}{2,00} + \frac{1}{9,24} + \frac{1}{9,24} + \frac{1}{2,00} \right] \\ &= 0,0014 \end{aligned}$$

L'incertitude relative sur la valeur de y est donc : 4 %.

Remarques

I - Les résultats obtenus l'ont été en supposant implicitement que les branches observées sont des branches P (ou R, mais ceci revient au même puisqu'en définitive les branches P et R sont représentées par la même formule). Toutefois, on peut considérer que les résultats restent valables s'il s'agit de branches Q ; on peut, en effet, prévoir que les constantes sont d'un ordre de grandeur tel que les arêtes et les origines sont très voisines.

Si la différence est Δv_{Ho} , l'erreur commise sur $y = B''-B'$ en confondant l'arête et l'origine sera :

$$\Delta y = \sqrt{y} \cdot \frac{2\Delta v_{Ho}}{n} \left(\frac{1}{\sqrt{v_H - v_{n+1}}} + \frac{1}{\sqrt{v_H - v_1}} \right) \quad (13)$$

Dans l'exemple ci-dessus, en supposant un écart $\Delta v_{Ho} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$, on commettrait une erreur de $0,0009 \text{ cm}^{-1}$ sur la valeur de $B''-B'$, ce qui est inférieur à l'erreur due aux incertitudes de mesure.

II - S'il faut tenir compte dans les formules (1) à (3) des termes d'ordre supérieur, les nombres d'ondes des raies des branches P et R se représentent alors par la formule unique :

$$v = v_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 - 2(B' + B'')m^3 - (B' - B'')m^4 \quad (14)$$

La courbe donnant $\sqrt{|v - v_H|}$ en fonction d'un nombre entier s'écarte alors d'une droite, dès que ce nombre atteint une valeur suffisamment élevée.

Dans notre étude, les points se répartissent très bien sur des droites, même pour des valeurs élevées de n ; on peut donc négliger les termes d'ordre supérieur à 2, c'est-à-dire l'influence des constantes D' et D'' des deux états.

CHAPITRE IV

NATURE DES ETATS ELECTRONIQUES

Pour les raisons citées plus haut, on peut admettre que l'état inférieur de la transition $A \rightarrow X$ est l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de la molécule As_2 . Dans cet état, la molécule d'arsenic se dissocie, comme pour les molécules N_2 et P_2 , en deux atomes 4S .

Herzberg⁽¹⁶⁾ a établi que la transition la plus développée du spectre de la molécule P_2 est une transition $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$; le système correspondant s'étend dans la région spectrale comprise entre 1800 et 3200 Å. Les niveaux de vibration de l'état supérieur sont observés jusqu'à $v' = 11$ et ceux de l'état inférieur jusqu'à $v'' = 32$. La structure de rotation de plusieurs bandes a été analysée⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, et les constantes des deux états ont été déterminées avec précision. Les valeurs, déduites des mesures de Herzberg⁽¹⁶⁾, Marais⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, Douglas et Rao⁽²⁰⁾ sont données dans le tableau VIII.

Tableau VIII
Constantes relatives à la molécule P_2

Etat	$B_e (cm^{-1})$	$\alpha_e (cm^{-1})$	$r_e (Å)$
$X \ ^1\Sigma_g^+$	0,30324	0,00167	1,895
$^1\Sigma_u^+$	0,24166	0,00165	2,122

Comme le système $A \rightarrow X$ du spectre de bandes de la molécule As_2 est le plus développé de tous les systèmes observés, Almy et Kinzer⁽⁷⁾ ont admis, par analogie avec P_2 , que la transition correspondante est égale-

ment une transition ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$.

L'étude de la structure de rotation permet de discuter cette hypothèse.

Discussion de la nature de l'état électronique supérieur A

L'état inférieur étant un état ${}^1\Sigma_g^+$, plusieurs hypothèses peuvent être faites sur la nature de l'état A :

Si la transition est permise, l'état supérieur peut être un état ${}^1\Sigma_u^+$ ou un état ${}^1\Pi_u$.

Il y a lieu d'envisager également les transitions interdites par les règles de sélection : la transition ${}^1\Pi_g - {}^1\Sigma_g^+$ qui viole la règle $g \rightarrow g$; les transitions ${}^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ ou ${}^3\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$ qui violent la règle $\Delta\Sigma = 0$.

1°) Etat ${}^1\Pi_u$

La branche principale doit être une branche Q. Une alternance d'intensité doit y apparaître. On peut observer le dédoublement Λ de l'état supérieur si la résolution de l'appareil dispersif est suffisante.

On peut éliminer cette hypothèse pour les raisons suivantes : On a, en effet, essayé de classer les raies de rotation en branche Q pour un certain nombre de bandes. L'accord entre les valeurs calculées des nombres d'ondes et les valeurs mesurées n'est alors pas assez satisfaisant pour pouvoir admettre que les branches principales sont des branches Q.

Cette analyse a été faite en particulier pour la bande d'arête $\nu_H = 36352,7 \text{ cm}^{-1}$, dont la structure de rotation est bien développée. Dans le tableau IX sont comparées les valeurs calculées des nombres d'ondes dans l'hypothèse d'une branche Q et les valeurs expérimentales correspondantes. On peut faire les remarques suivantes :

Les raies fortes, ainsi que le montre la discussion ci-dessous, doivent correspondre à des valeurs de K impaires ; B''-B' est, par ailleurs, connu avec la précision définie au chapitre précédent ; une seule attribution de K est alors possible pour chaque raie. Les valeurs de ν_0 et de

Tableau IX

Bande $\nu_H = 36352,7$ - Hypothèse d'une branche Q

$\nu_0 = 36351,1 \text{ cm}^{-1}$				$B'' - B' = 0,0275$			
K	$\nu_{\text{calculé}}$	$\nu_{\text{mesuré}}$	Ecart	K	$\nu_{\text{calculé}}$	$\nu_{\text{mesuré}}$	Ecart
12	36346,8	36347,3	+ 0,5	41	36303,8	36303,8	0,0
13	346,1	346,4	+ 0,3	42	301,4	301,1	- 0,3
14	345,3			43	299,1	298,9	- 0,2
15	344,5	344,6	+ 0,1	44	296,4	296,4	0,0
16	343,7	343,6	- 0,1	45	294,2	294,2	0,0
17	342,7	342,8	+ 0,1	46	291,6	291,7	+ 0,1
18	341,7	341,8	+ 0,1	47	289,1	289,0	- 0,1
19	340,7	340,3	- 0,4	48	286,4	286,4	0,0
20	339,5	339,4	- 0,1	49	283,8	284,0	+ 0,2
21	338,4	338,4	0,0	50	280,9	281,3	+ 0,4
22	337,2	337,0	- 0,2	51	278,2	278,6	+ 0,4
23	336,0	335,8	- 0,2	52	275,3	275,2	- 0,1
24	334,6	334,7	+ 0,1	53	272,4	273,0	+ 0,6
25	333,2	333,1	- 0,1	54	269,4	270,1	+ 0,7
26	331,8	331,6	- 0,2	55	266,4	267,0	+ 0,6
27	330,4	330,0	- 0,4	56	263,4	263,8	+ 0,4
28	328,7	328,5	- 0,2	57	260,2	260,3	+ 0,1
29	327,2	327,1	- 0,1	58	257,4	257,4	0,0
30	325,5	325,4	- 0,1	59	253,8	254,2	+ 0,4
31	323,8	323,6	- 0,2	60	250,4	251,5	+ 1,1
32	322,0	321,6	- 0,4	61	247,1	248,1	+ 1,0
33	320,3	319,9	- 0,4	62	243,7		
34	318,4	318,2	- 0,2	63	240,3	241,4	+ 1,1
35	316,4	316,2	- 0,2	64	236,7	238,0	+ 1,3
36	314,5	314,3	- 0,2	65	233,1	234,2	+ 1,1
37	312,5	312,4	- 0,1	66	229,5	230,6	+ 1,1
38	310,4	310,2	- 0,2	67	225,9	227,4	+ 1,5
39	308,2	308,0	- 0,2				
40	306,0	305,9	- 0,1				

B"-B' adoptées sont celles qui permettent d'obtenir une bonne coïncidence pour le nombre maximum de raies ; cependant, il apparaît des écarts importants pour les premières raies ainsi que pour les dernières, et ces écarts ne peuvent être corrigés. D'autre part, la valeur 0,0275 adoptée pour B"-B' est grande vis-à-vis de la valeur 0,026 mesurée, bien qu'elle soit à la limite de l'incertitude permise. Enfin, la différence $\nu_H - \nu_0$, qui est de l'ordre de $1,5 \text{ cm}^{-1}$, conduirait, d'après la formule $\nu_H - \nu_0 = \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}$, à une valeur de B'+B" égale à 0,410, ce qui donnerait en définitive B" = 0,219. Les considérations développées dans le chapitre suivant montreront que ce nombre est bien supérieur à la valeur admissible pour B".

Des résultats analogues sont obtenus pour les autres bandes : même si l'on parvient à obtenir une bonne coïncidence entre les valeurs des nombres d'ondes calculées et les valeurs mesurées pour un certain nombre de raies, on est toujours conduit à adopter une valeur de ν_0 différant de plus de 1 cm^{-1} de celle de ν_H et par suite une valeur de B" du même ordre de grandeur que ci-dessus.

En résumé, l'hypothèse d'une transition $^1\pi_u - ^1\Sigma_g^+$ doit être abandonnée.

2°) Etat $^1\pi_g$

La transition correspondante, $^1\pi_g - ^1\Sigma_g^+$, est théoriquement interdite ; toutefois, elle a été observée pour l'azote (bandes de Lyman, Birge, Hopfield) ; en outre, un système analogue a été observé pour la molécule P_2 (20).

3°) Etats $^3\Sigma_u$ ou $^3\pi_u$

Les transitions d'un état de triplet à un état de singulet sont théoriquement interdites par la règle de sélection $\Delta\Sigma = 0$. Cependant, de tels systèmes d'intercombinaison ont été observés : c'est le cas du système de Vegard-Kaplan de la molécule N_2 , qui correspond à une transition $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$.

Dans ce type de transition, des branches satellites peuvent apparaître avec une intensité comparable à celle des branches principales⁽²¹⁾. La figure 23 montre les branches observables dans une transition ${}^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$: ce sont les branches P, R, RQ et PQ .

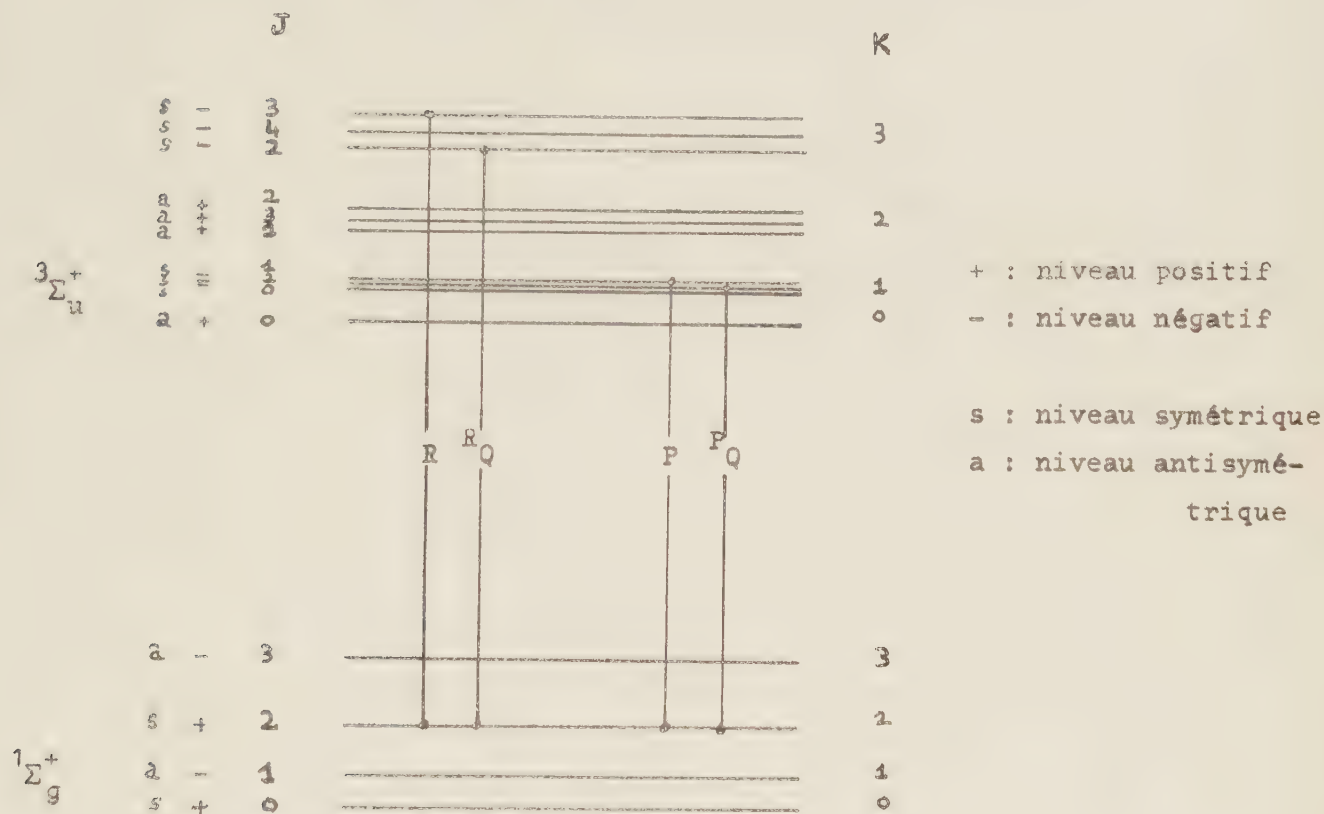


Figure 23

Transition ${}^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$

Dans les transitions $^3\Pi - ^1\Sigma$, deux cas sont à envisager : si l'état $^3\Pi$ appartient au cas a) de Hund, seules sont possibles, d'après la règle $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, les sous-bandes correspondant aux transitions $^3\Pi_0 - ^1\Sigma$ et $^3\Pi_1 - ^1\Sigma$. Dans la première sous-bande, on observe les branches P et R seules puisque les transitions avec $\Delta J = 0$ sont interdites pour $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$; dans la deuxième sous-bande, on observe les branches P, Q, R. Les transitions correspondantes sont schématisées sur la figure 24.

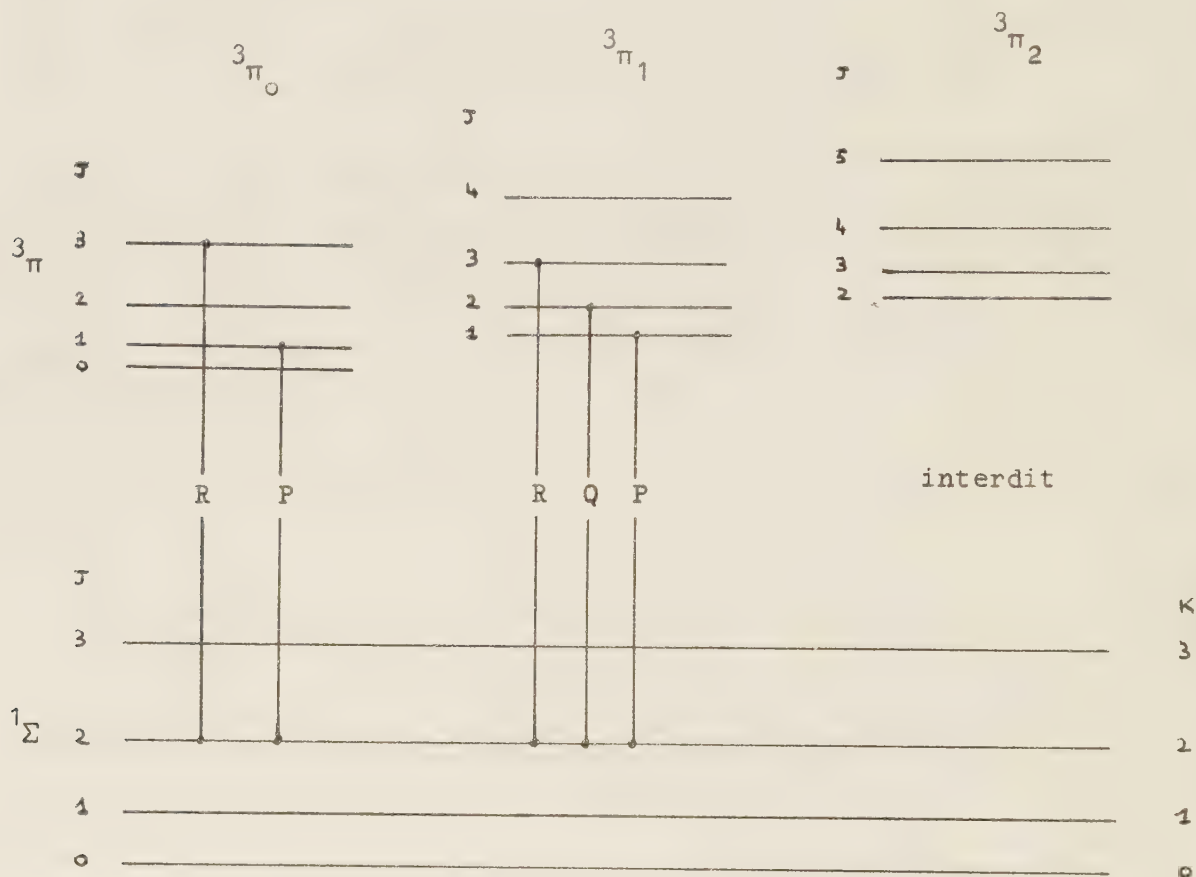


Figure 24

Transition $^3\Pi(a) - ^1\Sigma$

Si l'état $^3\pi$ appartient au cas b) de Hund, on peut observer les branches P, Q, R, RQ , PQ , Q_P , Q_R , O_P , S_R . Ces diverses transitions sont représentées sur la figure 25.

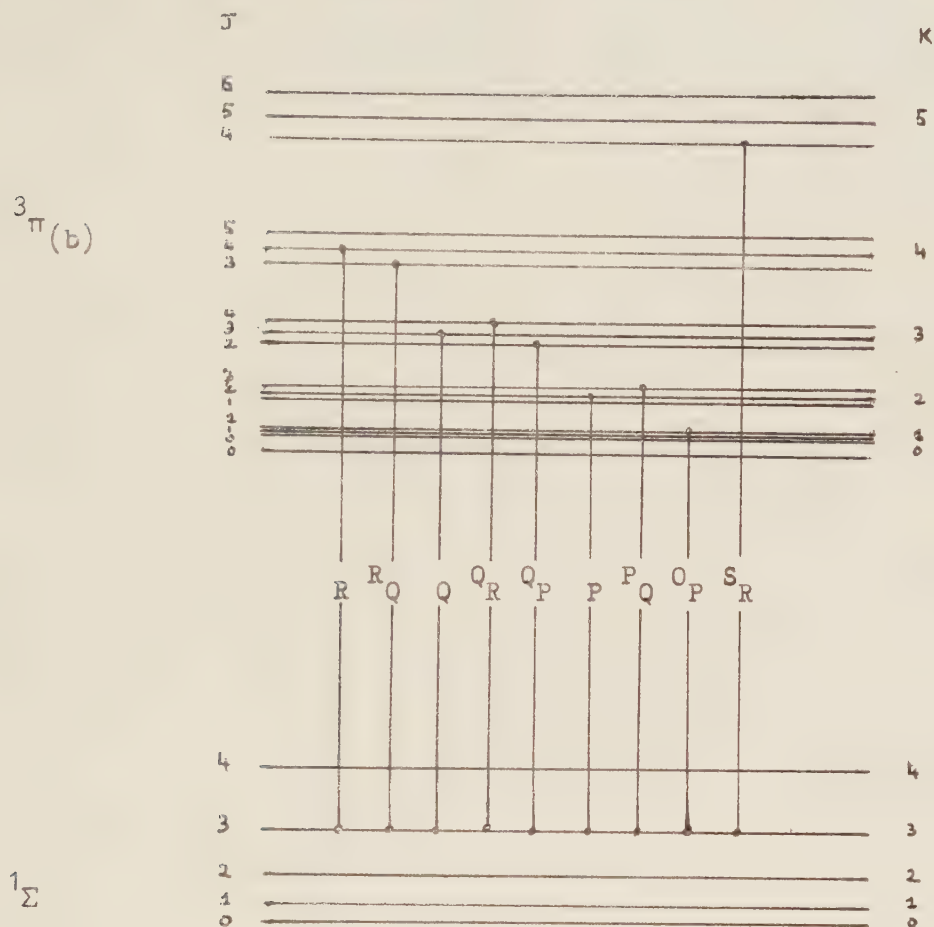


Figure 25

Transition $^3\pi(b) \rightarrow ^1\Sigma$

Il est peu probable que ces deux dernières hypothèses puissent être retenues : le système $A \rightarrow X$ est en effet beaucoup trop intense pour être un système d'intercombinaison. D'autre part, on n'observe dans toutes les bandes qu'une seule branche bien développée. Quant au système $^1\pi_g - ^1\Sigma_g^+$ observé dans le cas de la molécule P_2 , il est extrêmement peu développé puisque seules cinq bandes y sont observées. On peut donc écarter l'hypothèse d'une transition interdite.

4°) Etat $^1\Sigma_u^+$

La branche principale doit être une branche P ; la branche R doit également apparaître, avec une intensité comparable à celle de la branche P. Toutefois, le processus d'excitation peut amener une modification dans les intensités relatives des deux branches. Une alternance d'intensité doit exister dans les composantes de rotation successives :

Comme on l'a montré dans le chapitre III, les poids statistiques des niveaux de rotation symétriques et antisymétriques sont respectivement de 6 et 10. En raison de la règle de sélection $\Delta K = 0, \pm 1$, l'alternance des intensités doit apparaître si un niveau électronique est un état $^1\Sigma$. La figure 26 représente une transition $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$. Le rapport de l'intensité des raies fortes à celle des raies faibles est égal à $\frac{5}{3}$. On voit que les raies fortes dans les branches P et R correspondent à des valeurs de K'' , c'est-à-dire de K, impaires, les raies faibles étant attribuées aux nombres K pairs.

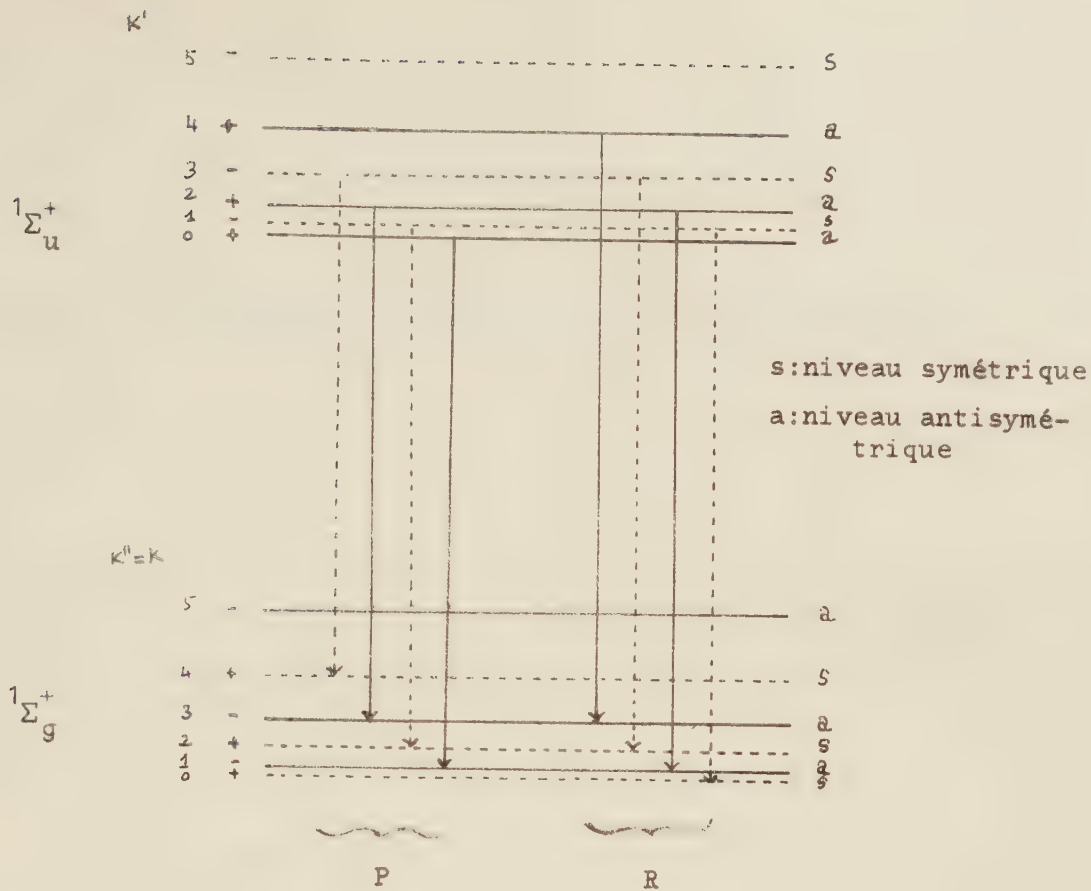


Figure 26

Transition $1\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^+$ dans le cas de la molécule As_2 ($I = \frac{3}{2}$)

(Les niveaux représentés en traits pleins sont ceux pour lesquels le poids statistique est 10 ; ceux représentés en pointillés sont ceux pour lesquels le poids statistique est 6).

Des quatre hypothèses envisagées, seule celle d'une transition $1\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^+$ se révèle donc possible ; ceci confirme le point de vue d'Almy et Kinzer. On peut donc l'admettre comme valable, et à partir de là, calculer les constantes de rotation relatives aux deux états.

C H A P I T R E V

ETUDE DE LA STRUCTURE DE ROTATION DE 10 BANDES DU SYSTEME A

On a classé les raies de rotation de 10 bandes du système A et déterminé les constantes de rotation relatives à chacun des niveaux correspondants. Ces bandes correspondent aux transitions suivantes : (1,10), (1,11), (1,12), (5,3), (5,4), (6,2), (6,3), (7,1), (7,2), (7,3), dont les nombres d'ondes des arêtes figurent dans le tableau VI.

Dans chaque bande, la principale série de raies observées forme une branche P ; la branche R est beaucoup moins intense et il n'est pas possible de l'observer jusqu'à des nombres quantiques aussi élevés que la branche P. Par ailleurs, ses composantes se superposent à peu près à celle des branches P : on observe, en effet, dans certaines bandes, un élargissement des premières raies P, visible surtout sur les raies faibles ; il peut s'interpréter en admettant qu'il est dû à la juxtaposition de deux raies de nombres d'ondes très voisins, l'une appartenant à la branche P, l'autre à la branche R. Dans d'autres bandes où cet élargissement n'est pas visible, il y a superposition exacte des deux composantes, ce qui conduit à une élévation de l'intensité de la raie.

Méthode de détermination des constantes

Il n'est pas possible d'employer les relations de combinaison entre branche P et branche R puisque cette dernière n'est pas assez développée. La méthode qui est apparue la meilleure est de calculer théoriquement les raies pour toutes les bandes et de chercher à obtenir la meilleure

coïncidence possible avec les mesures expérimentales :

la formule qui donne les nombres d'ondes des composantes de la branche P est :

$$\nu = \nu_0 - (B' + B'')K - (B'' - B')K^2$$

La valeur $B'' - B'$ est connue ; d'autre part, on doit attribuer aux raies fortes un nombre quantique impair. On constate néanmoins qu'à la précision des mesures plusieurs classifications sont possibles : dans chacune, la valeur de $B'' - B'$ est sensiblement la même, mais la valeur de $B'' + B'$ est différente ; de plus, à une raie déterminée correspond, dans chaque cas, une valeur différente du nombre quantique de rotation. La détermination absolue des constantes nécessite donc de choisir une de ces attributions.

Comparaison des distances internucléaires à l'équilibre dans l'état fondamental des molécules d'un même groupe

Chaque classification fournit une valeur de $B' + B''$ et $B'' - B'$ pour les différentes bandes : on peut donc déterminer, pour chacune d'elles, la valeur de B'' relative à chaque niveau de vibration, et par suite, la valeur B_e de l'état fondamental. Cette constante est reliée à la distance internucléaire à l'équilibre r_e par la relation :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}$$

h étant la constante de Planck, μ la masse réduite de la molécule, et c la vitesse de la lumière.

On peut alors comparer les valeurs de r_e obtenues dans les différentes hypothèses avec celles des molécules identiques du même groupe, en particulier N_2 et P_2 . Il est très vraisemblable que celle de As_2 soit supérieure à celle de P_2 , puisque cette dernière molécule a une masse plus faible et un nombre de couches électroniques peuplées moins élevé.

Ainsi que le montre le tableau X, on constate une croissance avec le nombre atomique des valeurs de r_e dans l'état fondamental des molécules homonucléaires formées par les éléments d'un groupe donné.

Tableau X
Distance internucléaire r_e dans l'état fondamental

Groupe VI		Groupe VII	
Molécule	r_e (Å)	Molécule	r_e (Å)
O ₂	1,2074	F ₂	1,435
S ₂	1,889	Cl ₂	1,988
Se ₂	2,157	Br ₂	2,284
Te ₂	2,59	I ₂	2,667

Par ailleurs, une augmentation analogue s'observe pour les molécules XO, X étant un élément du groupe V ; ces valeurs figurent dans le tableau XI ; celle de AsO a été déterminée à l'aide des données récentes de Klynning⁽²²⁾, et celle de SbO a été fournie par Lakshman⁽²³⁾.

Tableau XI
Distances internucléaires des molécules NO, PO, AsO, SbO

Molécule	r_e (Å) état fondamental
NO	1,1508
PO	1,447
AsO	1,625
SbO	1,848

La distance internucléaire r_e dans l'état fondamental de la molécule P₂ est égale à 1,895 Å. Si l'on se fixe cette valeur comme limite inférieure pour la même grandeur relative à la molécule As₂, on obtient pour limite supérieure de la constante B_e de l'état fondamental de cette molécule :

$$B_{e \text{ max}} = 0,137$$

On constate alors qu'il n'existe qu'une seule classification des raies de rotation permettant d'attribuer un nombre quantique K impair aux raies fortes. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'effectuer les calculs pour une seule bande ; on a choisi la bande $(7,1)$ car B_1'' est très peu différent de la valeur B_e de l'état fondamental. Les diverses possibilités sont rassemblées dans le tableau XII.

Tableau XII

B_1''	K attribué aux raies fortes	Remarque
0,120	pair	impossible
0,086	impair	
0,051	pair	impossible
0,016	impair	impossible car B' est alors négatif

Des deux valeurs de B_1'' donnant une attribution respectant la parité de K , la dernière est à rejeter, car elle fournirait une valeur de la constante B' du niveau supérieur négative. Ainsi, il n'y a qu'une classification des raies qui satisfasse aux conditions imposées. On a donc pu classer avec certitude la structure de rotation des diverses bandes, et déterminer la valeur des constantes de rotation de manière à obtenir une coïncidence aussi parfaite que possible entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans les tableaux XIII à XXII. On constate que dans la plupart des bandes, certaines raies sont déplacées ou dédoublées ; on a pu vérifier que les dédoublements ne pouvaient pas s'interpréter comme étant la juxtaposition d'une raie P et d'une raie R . Il faut donc admettre qu'ils sont dus à des perturbations ; ces dernières seront discutées dans le chapitre suivant.

On remarque aussi que la branche R se superpose à peu près exactement à la branche P. Les constantes sont telles que dans les progressions $v' = 5, 6, 7$, les raies fortes de la branche R se superposent aux raies faibles de la branche P ; ceci explique l'élargissement ou l'élévation d'intensité des premières raies P et le fait qu'ils soient appréciables essentiellement sur les raies P faibles, puisque la branche R a une intensité beaucoup plus faible que celle de la branche P.

Dans les bandes de la progression $v' = 1$, B"-B' est moins élevé que dans les progressions $v' = 5, 6, 7$; par suite, les premières raies résolues ont un nombre quantique supérieur. Quant à la branche R, elle a vraisemblablement disparu à cette distance de l'arête, et on n'a pu observer aucune de ses composantes.

Tableau XIII

Bande (1,10) $\nu_H = 36352,7 \text{ cm}^{-1}$

Branche P $\nu_O = 36352,5 \text{ cm}^{-1}$

K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
12	36347,3	36347,3	46	36291,6	36291,7
13	346,5	346,4	47	289,0	289,0
14	345,7		48	286,4	286,4
15	344,8	344,6	49	283,7	284,0
16	343,9	343,6	50	281,0	281,3 et 280,6
17	342,9	342,8	51	278,3	278,6
18	341,8	341,8	52	275,4	275,2
19	340,8	340,3	53	272,6	273,0
20	339,5	339,4	54	269,8	270,1
21	338,4	338,4	55	266,8	267,0
22	337,2	337,0	56	263,8	263,8 et 264,4
23	335,8	335,8	57	260,7	260,3 et 261,4
24	334,5	334,7	58	257,6	257,3 et 256,5
25	333,1	333,1	59	254,4	254,2 et 254,8
26	331,6	331,6	60	251,2	251,5
27	330,1	330,0	61	247,9	248,1 et 247,4
28	328,5	328,5	62	244,6	
29	326,9	327,1	63	241,2	241,4 et 241,9
30	325,3	325,4	64	237,8	238,0 et 238,6
31	323,5	323,6	65	234,3	234,2 et 235,0
32	321,8	321,6	66	230,8	230,6
33	319,9	319,9	67	227,2	227,4 et 227,9
34	318,1	318,2	68	223,5	223,3 et 222,9
35	316,2	316,2	69	219,9	219,7 et 220,4
36	314,1	314,3	70	216,1	216,2
37	312,1	312,4	71	212,3	212,0 et 212,7
38	310,1	310,2			
39	307,9	308,0			
40	305,8	305,9			
41	303,5	303,8			
42	301,2	301,1			
43	298,9	298,9			
44	296,5	296,6			
45	294,1	294,2			

Tableau XIV

Bande (1,11) ; $\nu_H = 35947,6 \text{ cm}^{-1}$

Branche P ; $\nu_O = 35947,6 \text{ cm}^{-1}$

K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
19	35935,8	35935,8	53	35868,7	35868,8
20	934,5	934,5	54	865,8	865,8
21	933,5	933,3	55	862,8	862,8
22	932,3	932,2	56	859,9	860,1
23	930,9	930,9	57	857,0	857,4
24	929,6	929,3	58	853,9	854,0
25	928,3	928,3	59	850,1	850,3
26	926,8	926,6	60	847,5	847,9
27	925,3	925,3	61	844,3	844,7
28	923,7	923,7	62	841,2	841,4
29	922,2	922,2	63	837,8	838,0
30	920,5	920,4	64	834,5	834,7
31	918,8	918,6	65	831,0	831,3
32	917,1		66	827,4	827,8
33	915,3	915,3	67	824,0	824,4
34	913,4	913,3	68	820,4	821,5
35	911,6	911,8	69	816,7	817,0
36	909,6	909,5	70	813,0	813,0
37	907,6	907,7	71	809,3	809,4 et 810,0
38	905,6	905,5	72	805,5	
39	903,4	903,3	73	801,7	801,8 et 802,3
40	901,3	901,0	74	797,8	
41	899,1	898,9	75	793,9	794,0 et 794,7
42	896,8	896,8	76	789,8	
43	894,6	894,6	77	785,8	785,9 et 786,7
44	892,1	892,2	78	781,8	
45	889,8	890,1	79	777,6	778,3
46	887,4	887,5			
47	884,8	884,8			
48	882,2	882,3			
49	879,7	879,7			
50	876,9	877,0			
51	874,3	874,4			
52	871,4	871,6			

Tableau XV

Bande (1,12) ; $\nu_H = 35544,3 \text{ cm}^{-1}$

Branche P ; $\nu_O = 35544,3 \text{ cm}^{-1}$

K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
18	33533,7	35533,3	51	35472,0	35472,2
19	532,6		52	469,3	469,3
20	531,6		53	466,5	466,7
21	530,4	530,6	54	463,7	463,9
22	529,2		55	460,9	460,7
23	527,8	528,0	56	457,9	457,9
24	526,5		57	455,0	455,0
25	525,2	525,0	58	451,9	451,9
26	523,7	523,4	59	448,8	448,9
27	522,3	521,9	60	445,7	445,8
28	520,8	520,5	61	442,5	442,8
29	519,2	519,3	62	439,3	439,3
30	517,6		63	436,1	436,4
31	515,9	515,9	64	432,7	433,0
32	514,2	514,2	65	429,4	429,7
33	512,5	512,6	66	426,0	426,4
34	510,6	510,5	67	422,4	422,7
35	508,8	509,0	68	418,9	418,9
36	506,9	507,0	69	415,3	415,5
37	504,8	504,9	70	411,7	411,5
38	502,9	503,1	71	408,1	408,2
39	500,8	500,7	72	404,3	404,5
40	498,6	498,8	73	400,5	400,6
41	496,5	496,8			
42	494,2	494,2			
43	492,0	492,1			
44	489,8	489,6			
45	487,3	487,6			
46	484,9	484,7			
47	482,5	482,3			
48	479,9	480,0			
49	477,3	477,9			
50	474,6	474,8			

Tableau XVI

Bande (5,3) ; $\nu_H = 40298,3 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_O = 40298,3 \text{ cm}^{-1}$

Branche P			Branche R		
K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	K	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	40294,5		9	40296,5	40296,1
10	293,7		10	295,9	296,1
11	292,9	40293,2	11	295,3	
12	292,1		12	294,7	
13	291,1		13	293,9	
14	290,1	290,3	14	293,1	293,2
15	289,0	289,0	15	292,3	
16	287,9	} 287,2	16	291,4	
17	286,7		17	290,3	290,3
18	285,4		18	289,3	289,0
19	284,1	284,2	19	288,2	
20	282,7	282,8	20	287,0	287,2
21	281,2	281,3	21	285,7	
22	279,7	279,7	22	284,4	
23	278,1	278,1	23	283,1	282,8
24	276,5	276,3	24	281,6	281,3
25	274,8	274,8	25	280,1	
26	272,9	273,1	26	278,5	
27	271,1	271,4	27	276,9	276,3
28	269,3	269,5	28	275,2	274,8
29	267,2	267,9	29	273,4	273,1
30	265,2	265,3	30	271,6	271,4
31	263,1	263,5	31	269,8	269,5
32	260,9	261,2	32	267,7	267,9
33	258,7	258,6	33	265,7	265,3
34	256,3	256,5	34	263,6	263,8
35	254,1	254,3	35	261,5	261,9
36	251,7	251,8	36	259,3	259,6
37	249,1	249,9	37	257,0	257,3
38	246,6	246,6	38	254,7	254,3
39	243,6	244,0	39	251,9	
40	241,3	241,6	40	249,8	249,9
41	238,6	238,9	41	247,3	
42	235,7	235,6	42	244,7	244,9
43	232,9	233,5	43	242,0	242,4
44	230,0	230,6	44	239,3	238,9

X	Branche P		K	Branche R
45	40226,9	40227,1		
46	223,9	224,2		
47	220,8	221,2		
48	217,5	218,1		
49	214,3	214,7		
50	210,9	211,2		
51	207,5	207,9		
52	204,1	204,2 et 205,6		
53	200,6	200,7		
54	197,0	196,6		
55	193,4	193,4		
56	189,6	189,7		
57	185,9	185,6		
58	182,0	181,7		
59	178,1	177,5		
60	174,2	173,6		
61	170,1	169,2		
62	166,0	164,5		
63	161,9	160,5		
64	157,6	156,1		
65	153,4	151,5		
66	148,9	146,8		
67	144,6	142,3		
68	140,1	137,7		
69	135,5	132,9		

Tableau XVII

Bande (5,4) ; $\nu_H = 39877,9 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_O = 39877,9 \text{ cm}^{-1}$

K	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	39874,2	39874,0	39876,2	
10	873,3		875,5	
11	872,5		874,9	
12	871,7		874,3	
13	870,7	871,1	873,6	39873,9
14	869,7		872,7	
15	868,6	868,3	871,9	872,2
16	867,5		871,0	871,1
17	866,4		870,0	
18	865,1		869,0	
19	863,8	864,2	867,9	868,3
20	862,4	862,6	866,7	
21	860,9	861,4	865,4	
22	859,5		864,2	
23	857,9	858,2	862,8	863,0
24	856,2		861,4	861,5
25	854,6	855,0	859,9	
26	852,7		858,3	858,5
27	850,9	851,1	856,7	
28	849,1	849,3	855,0	855,2
29	847,1	847,9	853,3	853,5
30	845,1	845,2	851,5	851,8
31	843,0	843,2	849,6	
32	840,8	840,6	847,6	847,9
33	838,7	838,7	845,7	846,2
34	836,3	836,5	843,6	
35	834,0	834,4	841,5	841,7
36	831,7	831,7	839,3	839,6
37	829,1	829,6	837,0	836,5
38	826,6	827,1	834,7	835,0
39	824,1	824,3	832,4	
40	821,4	821,8	829,9	830,3
41	818,7	819,0	827,4	827,5
42	815,9	816,2	824,8	824,9
43	813,0	814,0	822,1	821,8
44	810,1		819,4	819,8

K	Branche P		Branche R
40	39807,1	39807,7	
45	803,9	804,7	
47	801,0	801,8	
48	797,8	798,6	
49	794,6	795,2	
50	791,3	791,6	
51	788,0	788,3	
52	784,5	784,4	
53	781,0	781,3	
54	777,4	777,8	
55	773,9	773,9	
56	770,2	770,1	
57	766,5	766,4	
58	762,4	762,2	
59	758,8	758,3	
60	754,9	754,1	
61	750,9	750,0	
62	746,8	745,8	
63	742,7	741,3	
64	738,3	737,2	
65	734,2	732,8	
66	729,9	728,1	
67	725,5	723,4	
68	721,1	718,7	
69	716,6	714,0	
70	712,0	709,7	
71	707,4	704,4	
72	702,7	699,4	
73	697,9	694,4	

Tableau XVIII

Bande (6,2) ; $\nu_H = 40982,2 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_O = 40982,2 \text{ cm}^{-1}$

k	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	40978,3	40978,2	40980,2	40978,2
10	977,5		979,7	
11	976,7		979,1	
12	975,8	975,6	978,3	
13	974,8	975,0	977,6	
14	973,8	973,9	976,8	
15	972,6	972,4	975,9	975,6
16	971,3	971,5	974,7	975,0
17	970,2	970,2	973,8	973,9
18	968,9	968,8	972,8	972,4
19	967,5	967,7	971,5	971,5
20	966,1	965,9	970,3	970,2
21	964,6	964,8	969,1	969,1
22	963,0	963,1	967,6	967,7
23	961,4	961,7	966,2	965,9
24	959,7	959,6	964,8	964,8
25	957,9	958,0	963,3	963,1
26	956,0	956,1	961,5	961,7
27	954,2	954,2	959,9	959,6
28	952,2	952,3	958,1	958,0
29	950,1	950,3	956,2	956,1
30	948,0	948,1	954,3	954,2
31	945,9	946,3	952,3	952,3
32	943,6	944,0	950,3	950,3
33	941,3	941,8	948,2	948,1
34	938,9	939,0	946,1	946,3
35	936,5	936,8	943,9	944,0
36	934,0	934,3		
37	931,4	931,6 et 930,4		
38	928,8	929,0		
39	926,1	926,1		
40	923,3	923,4 et 921,7		
41	920,5	920,7		
42	917,6	917,8		
43	914,5	914,8 et 912,8		
44	911,5	911,8		

K	Branche P		Branche R
45	40908,4	40908,5	
46	905,2	905,2	
47	902,0	902,0	
48	898,6	898,4	
49	895,3	895,1	
50	891,8	891,6	
51	888,3	888,0	
52	884,8	884,8	
53	881,1	880,6	
54	877,3	876,6	
55	873,7	873,0	
56	869,8	868,9	
57	865,8	865,2	

Tableau XIX

Bande (6,3) ; $\nu_H = 40559,7 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_O = 40559,7 \text{ cm}^{-1}$

K	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
7	40557,1	40557,0	40558,7	40557,0
8	556,5		558,3	
9	555,8		557,7	
10	555,0		557,2	
11	554,2	553,9	556,6	
12	553,3	553,5	555,8	
13	552,3	552,6	555,1	
14	551,3	551,6	554,3	
15	550,3	550,0	553,5	553,5
16	549,1	549,1	552,5	552,6
17	547,9	547,8	551,5	551,6
18	546,5	546,8	550,4	550,0
19	545,2	545,0	549,2	549,1
20	543,8	543,6	548,0	547,8
21	542,2	542,4	546,7	546,8
22	540,7	540,3	545,3	545,0
23	539,1	539,0	543,9	543,6
24	537,4	537,4	542,5	542,4
25	535,7	535,7	541,0	540,3
26	533,8	533,8	539,3	539,0
27	531,9	531,9	537,6	537,4
28	530,0		535,9	535,7
29	527,9	528,2	534,0	533,8
30	525,9	526,3	532,2	531,9
31	523,8	524,1	530,3	
32	521,5	521,5	528,2	528,2
33	519,3	519,5	526,2	526,3
34	516,9	516,9	524,1	524,1
35	514,5	514,6	521,9	521,5
36	512,0	512,3		
37	509,4	509,5 et 508,2		
38	506,8	506,8		
39	504,2	504,5		
40	501,4	501,3 et 499,9		
41	498,6	498,6		
42	495,8	495,7		
43	492,8	492,6 et 491,4		

K	Branche P		Branche R
44	40489,8	40489,9	
45	486,7	486,5	
46	483,6	483,3	
47	480,4	480,0	
48	477,1	476,9	
49	473,8	473,5	
50	470,4	469,8	
51	466,9	466,6	
52	463,4	463,3	
53	459,7	459,2	
54	456,1	454,8	
55	452,4	451,3	
56	448,5	447,6	
57	444,7	444,3	
58	440,8	440,9	
59	436,8	434,8	

Tableau XX

Bande (7,1) : $\nu_H = 41651,6 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_O = 41651,6 \text{ cm}^{-1}$

K	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	41647,6	41647,4	41649,5	
10	646,7	646,7	648,9	
11	645,9	645,7	648,2	
12	645,0	645,0	647,5	41647,4
13	643,9	643,6	646,7	646,5
14	642,9	642,9	645,8	645,7
15	641,8	642,0	644,9	645,0
16	640,5	640,6	643,9	643,6
17	639,3	639,2	642,8	642,9
18	637,9	637,9	641,7	642,0
19	636,5	636,6	640,5	640,6
20	635,0	634,9	639,1	639,2
21	633,4	633,5	637,8	637,9
22	631,8	631,8	636,4	636,6
23	630,1	630,2	634,8	634,9
24	628,3	628,5	633,2	633,5
25	626,5	626,8	631,7	631,8
26	624,6	624,7	629,9	630,2
27	622,6	622,6	628,2	628,5
28	620,6	620,3		
29	618,4	618,4		
30	616,3	616,4		
31	614,1	614,1		
32	611,7	612,0		
33	609,3	609,6		
34	606,9	607,2		
35	604,3	604,6		
36	601,7	601,8		
37	599,1	599,2		
38	596,3	596,3		
39	593,5	593,7		
40	590,6	590,6		
41	587,8	588,0		
42	584,7	584,7		
43	581,5	581,4		
44	578,4	578,5		
45	575,2	574,8		

K	Branche P		Branche R
46	41571,9	41571,2 et 570,7	
47	568,5	567,9 et 566,0	
48	565,2	565,1	
49	561,5	561,3	
50	558,0	558,1 et 557,0	
51	554,3	554,8 et 553,4	
52	550,7	550,3 et 549,6	
53	546,9	547,0 et 546,5	
54	543,0	542,2	

Tableau XXI

Bande (7,2) ; $\nu_H = 41227,2 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_O = 41227,2 \text{ cm}^{-1}$

K	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	41223,2	41222,9	41225,1	
10	222,4	222,4	224,6	
11	221,5	221,7	223,8	
12	220,7	220,7	223,2	41222,9
13	219,6	219,7	222,4	222,4
14	218,6	218,6	221,5	221,7
15	217,5	217,8	220,6	220,7
16	216,2	216,6	219,6	219,7
17	215,0	215,2	218,5	218,6
18	213,6	213,8	217,4	217,8
19	212,2	212,5	216,2	216,6
20	210,8	211,0	214,9	215,2
21	209,2	209,6	213,6	213,8
22	207,6	207,8	212,2	212,5
23	206,0	206,8	210,7	211,0
24	204,1	204,9	209,1	
25	202,4	202,9	207,6	207,8
26	200,5	200,8	205,8	
27	198,5	198,8	204,1	204,9
28	196,5	196,7		
29	194,4	194,7		
30	192,2	192,5		
31	190,0	190,3		
32	187,7	188,0		
33	185,3	185,7		
34	182,9	183,2		
35	180,4	180,6		
36	177,8	178,1		
37	175,2	175,2		
38	172,5	172,6		
39	169,7	169,9		
40	166,8	167,1		
41	163,9	164,2		
42	161,0	161,0		
43	157,9	157,9		
44	154,8	154,7		
45	151,6	151,6		

K	Branche P		Branche R
46	41148,3	41148,1	
47	145,0	144,5 et 143,0	
48	141,7	141,6	
49	138,1	138,3	
50	134,6	134,0	
51	131,0	130,3	
52	127,4	127,4 et 126,2	
53	123,7	123,4 et 122,5	
54	119,8	119,3 et 118,1	
55	115,9	115,1 et 114,4	
56	112,0	112,3 et 110,9	
57	108,1	108,7 et 107,5	
58	103,9	103,4 et 102,2	
59	99,8	98,2 et 97,0	
60	95,5		
61	91,3	90,7	

Tableau XXII

$$\text{Bande (7,3)} : \nu_H = 40804,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_O = 40804,5 \text{ cm}^{-1}$$

K	Branche P		Branche R	
	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	$\nu_{\text{calculé}}$ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})
9	40800,6	40800,3	40802,5	
10	799,7		801,9	
11	798,9	799,0	801,2	
12	798,0	798,1	800,5	40800,3
13	797,0	797,1	799,8	800,3
14	796,0	796,0	798,9	799,0
15	794,9	795,0	798,0	798,1
16	793,6	793,6	797,0	797,1
17	792,4	792,5	796,0	796,0
18	791,0	791,2	794,8	795,0
19	789,7	789,7	793,7	793,6
20	788,2	788,3	792,4	792,5
21	786,7	787,0	791,1	791,2
22	785,1	785,3	789,7	789,7
23	783,5	783,7	788,3	788,3
24	781,7	781,8	786,7	
25	779,9	780,0	785,1	785,3
26	778,1	778,3	783,4	
27	776,1	776,2	781,7	781,8
28	774,2	774,2		
29	772,0	772,0		
30	769,9	770,0		
31	767,7	767,5		
32	765,4	765,5		
33	763,1	763,0		
34	760,7	760,6		
35	758,2	758,2		
36	755,7	755,6		
37	753,1	752,9		
38	750,3	750,3		
39	747,6	747,4		
40	744,8	744,4		
41	741,9	741,8		
42	739,0	738,8		
43	735,9	735,6		
44	732,9	732,2		
45	729,8	729,3		
46	726,5	726,0		

C H A P I T R E V I

DESCRIPTION DES PERTURBATIONS OBSERVEES

Dans la région spectrale que l'on a étudiée, de 2380 à 3300 Å, le spectre de la molécule As_2 a été classé par Almy et Kinzer⁽⁷⁾ en deux systèmes, $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$; ils en ont fait l'analyse de vibration en disposant les bandes en progression v'' , car dans ces deux systèmes, il n'est pas possible de trouver une variation régulière des intervalles de vibration ΔG des états supérieurs. Ce phénomène traduit l'existence de perturbations dans les états supérieurs A et B. Almy et Kinzer ont décrit les anomalies qu'ils ont observées. Dans ce travail, on a pu faire des constatations identiques ; par ailleurs, l'étude des structures de rotation nous a amenés à observer l'existence de perturbations de rotation dans les bandes du système A.

Perturbations de vibration observées

Le tableau XXIII groupe les valeurs des ΔG des états supérieurs des systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ déduites de nos mesures ; ces grandeurs sont, d'autre part, portées sur les figures 27 et 28, en fonction du nombre quantique de vibration v . On constate que ces écarts sont du même ordre de grandeur dans les deux états A et B et que leur variation est irrégulière.

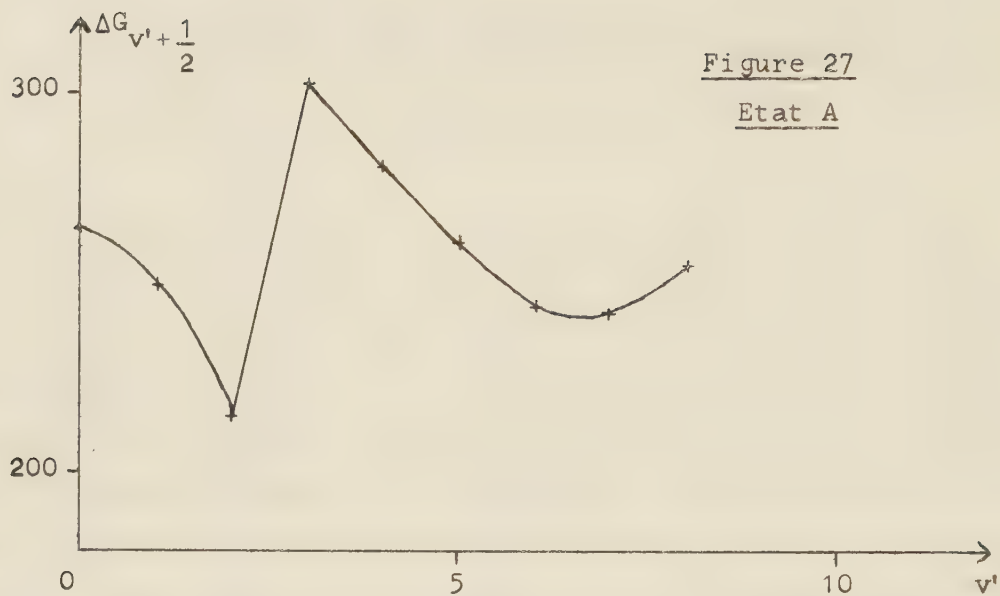


Figure 27

Etat A

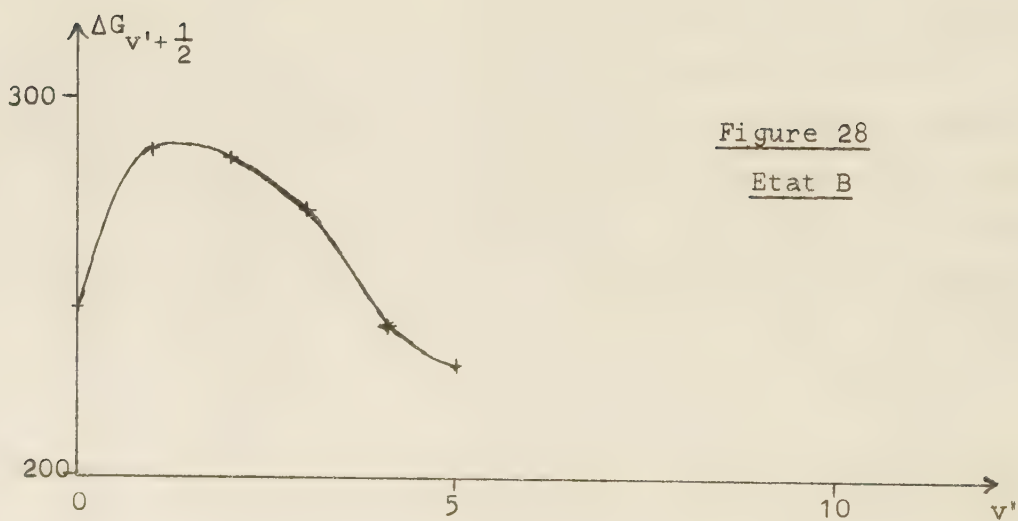


Figure 28

Etat B

Tableau XXIII

Ecarte ΔG des états A et B

Etat A			Etat B	
v	ΔG_{v+2}^{-1}	v	ΔG_{v+2}^{-1}	
0	265,7	0	244,7	
1	250,4	1	286,7	
2	214,7	2	283,9	
3	303,2	3	269,8	
4	280,0	4	240,0	
5	261,2	5	231,2	
6	244,9			
7	242,0			
8	254,7			

Le calcul des $v(0,0)$ aboutit pour les systèmes aux résultats suivants :

$$\text{Système A} \rightarrow \text{X} : v(0,0) = 40260 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Système B} \rightarrow \text{X} : v(0,0) = 40831 \text{ cm}^{-1}$$

Ainsi les deux états A et B ont des énergies électroniques voisines et des intervalles de vibration semblables ; il est, par conséquent, vraisemblable que les variations irrégulières des écarts de vibration ΔG sont dues au fait qu'une série de niveaux de l'un des états perturbe fortement une série de niveaux de l'autre.

Ces perturbations doivent satisfaire les règles de sélection de Kronig concernant les deux états se perturbant mutuellement :

- 1°) Les deux états doivent avoir le même moment angulaire J.
- 2°) Ils doivent avoir la même multiplicité.
- 3°) Les valeurs de Λ relatives aux deux états ne peuvent différer que de 0 ou de ± 1 .
- 4°) Les deux états doivent être tous les deux positifs ou tous les deux négatifs.
- 5°) Dans le cas des molécules homonucléaires, les deux états doivent être tous les deux symétriques ou tous les deux antisymétriques.

L'examen du tableau IV, qui donne la répartition des bandes du système A, montre qu'il existe une importante perturbation d'intensité pour $v' = 2$ et $v' = 3$. Dans la progression $v' = 2$, il n'apparaît aucune bande pour les faibles valeurs de v'' , et dans la progression $v' = 3$, pour des valeurs plus élevées de v'' : les seules bandes que l'on observe sont celles pour lesquelles $v'' = 6$ et $v'' = 7$, et elles sont très faibles. Cette diminution d'intensité dans les progressions $v' = 2$ et $v' = 3$ coïncide avec la variation la plus irrégulière des écarts ΔG observés dans le système $A \rightarrow X$. Almy et Kinzer⁽⁹⁾ avaient indiqué la possibilité de remplacer la progression $v' = 2$ du système $A \rightarrow X$ par la progression $v' = 0$ du système $B \rightarrow X$; on obtient ainsi une répartition d'intensité plus régulière dans le système A, mais, en revanche, la variation des ΔG est beaucoup plus irrégulière. Il est peu probable que l'on puisse maintenant regarder cette hypothèse comme vraisemblable, car la structure fine des bandes de la progression $v' = 0$ du système B est trop différente de celle des bandes du système $A \rightarrow X$.

Dans le système $A \rightarrow X$, il n'apparaît aucune bande pour des valeurs de v' supérieures à 9, et les progressions $v' = 8$ et $v' = 9$ sont formées de bandes dont la structure de rotation s'arrête brusquement : cela indique qu'il se produit une prédissociation dans ce système à une énergie voisine de 42700 cm^{-1} [$v(9,0) = 42574,7 \text{ cm}^{-1}$]. Almy et Kinzer⁽⁹⁾ ont pu établir, grâce à l'observation d'un nombre de bandes supérieur au nôtre, que cette prédissociation est due à l'existence de deux états atomiques ayant une énergie voisine de 42700 cm^{-1} : ces deux atomes sont des atomes dans les niveaux 4S et 2D , et constituent les produits de dissociation de l'état C : le système $C \rightarrow X$, formé de la seule progression $v' = 0$, a pu être observé par ces deux auteurs, et la valeur de $v(0,0)$ qu'ils ont trouvée est de 42000 cm^{-1} . Enfin, il est probable que l'état B se prédissocie également en cette même paire d'atomes, puisque le système $B \rightarrow X$ n'a pu être étendu par ces mêmes auteurs à des valeurs de v' supérieures à 8 [$v(8,0) = 42824 \text{ cm}^{-1}$], et qu'à ce niveau de vibration l'intervalle ΔG observé est encore de 210 cm^{-1} .

Perturbations de rotation observées

Dans l'étude de la structure de rotation de dix bandes du système A - X que l'on a faite, on a été amené à constater l'existence de perturbations de rotation. Elles se traduisent par des dédoublements et des déplacements de certaines raies, et par des anomalies d'intensité.

On a pu établir que ces perturbations se produisent dans les niveaux de l'état supérieur : elles apparaissent en effet identiques dans les bandes correspondant au même nombre quantique v' . S'il en est ainsi, une perturbation affectant la raie P(K) doit se retrouver identique pour la raie R(K-2). En pratique, la branche R étant beaucoup plus faible que la branche P, dans toutes les bandes étudiées, on ne peut observer dans les deux branches les perturbations affectant les niveaux de rotation élevés; aussi, la plupart des perturbations ne sont-elles visibles que dans la branche P.

L'ensemble de ces perturbations est décrit ci-dessous :

Niveau $v' = 1$

La structure des bandes ayant ce niveau pour niveau supérieur est régulière, ainsi que le montrent les tableaux XIII à XV. Toutefois, on observe un faible élargissement des raies à partir de la valeur $K = 50$; cet élargissement est sans doute dû à un dédoublement des raies, que l'on peut d'ailleurs observer sur certaines composantes. Dans la bande (1,11), qui est la plus développée de la progression $v' = 1$, la structure semble s'arrêter brusquement après la raie P(79).

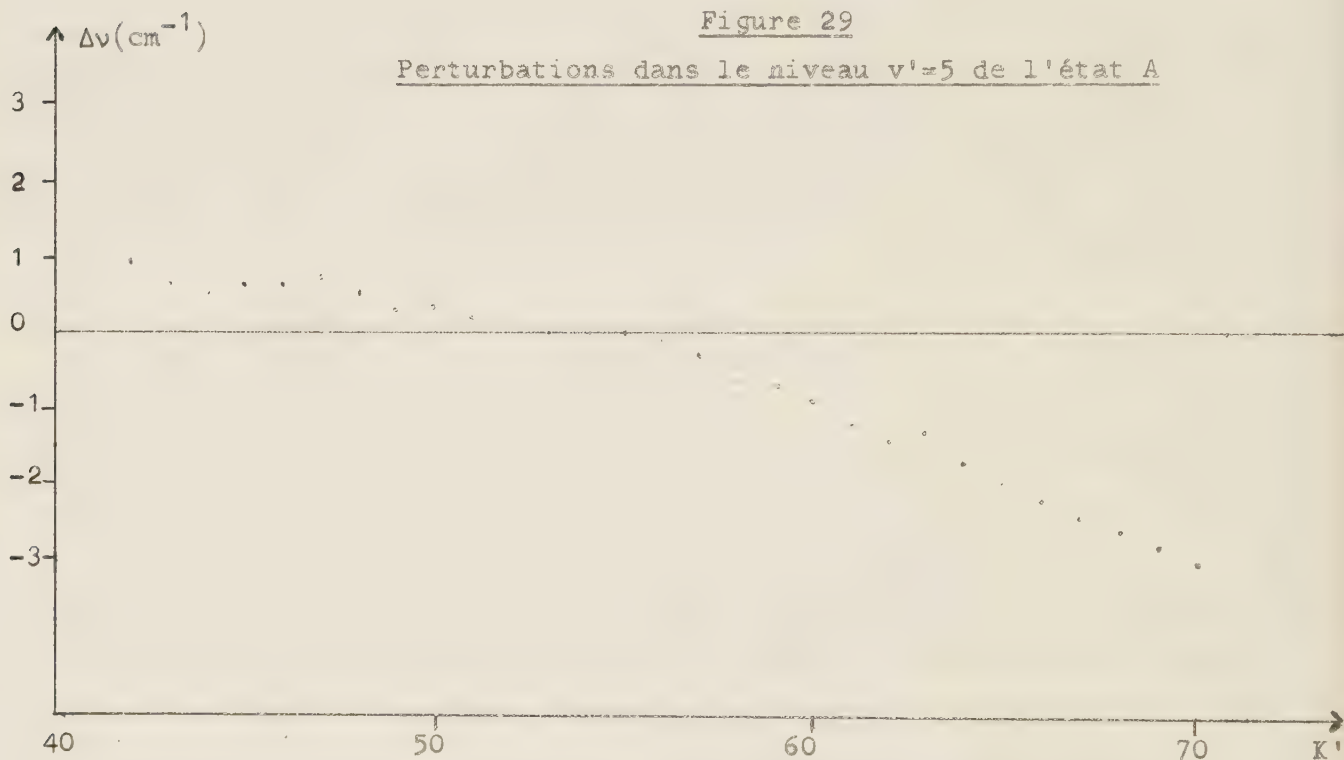
Niveau $v' = 5$

On observe dans les structures de rotation des bandes correspondantes l'existence d'une perturbation très importante : les raies de la branche P relatives à des valeurs de K comprises entre 23 et 48 sont pour la plupart dédoublées et présentent des intensités anormales : les raies P(43) à

P(48), en particulier, sont extrêmement affaiblies ; à partir de la raie P(49), la structure apparaît à nouveau très intense. En outre, les raies sont déplacées par rapport aux valeurs calculées théoriquement, depuis la raie P(43) ; ces déplacements sont représentés sur la figure 29, où $\Delta\nu$ désigne la différence entre la valeur expérimentale du nombre d'ondes de la raie et sa valeur théorique ; on a porté en abscisse les valeurs $K' = K'' - 1$ correspondant aux niveaux de rotation de l'état supérieur.

Figure 29

Perturbations dans le niveau $v'=5$ de l'état A



Niveau $v' = 6$

Il apparaît dans les structures des bandes correspondant à ce niveau deux zones de perturbation. La première se manifeste par des intensités anormales et des dédoublements ; cette distribution anormale d'intensité peut être décrite de la façon suivante : les raies P(23), P(25), P(27), R(21), R(23), R(25) ont une intensité très élevée ; les raies P(33) et

et R(31) sont, au contraire, affaiblies et les raies P(34), P(36), R(32), R(34) sont anormalement fortes. Le maximum de perturbation s'observe pour les raies P(27) et R(25), c'est-à-dire pour le niveau de rotation $K' = 26$ du niveau de vibration $v' = 6$ de l'état supérieur. Par ailleurs, les raies P(37), P(40), P(43) sont dédoublées : l'une des composantes du doublet coïncide avec la valeur théorique, l'autre est déplacée par rapport à celle-ci d'environ $1,3 \text{ cm}^{-1}$ du côté des faibles nombres d'ondes.

En outre, il apparaît une autre zone de perturbations à partir de la raie P(51) : celle-ci est très affaiblie ; les raies suivantes apparaissent larges et faibles, et sont déplacées par rapport à la valeur théorique calculée.

Niveau $v' = 7$

On observe une anomalie dans l'intensité de certaines raies des bandes aboutissant à ce niveau : celle des raies P(40), P(42), P(46) est rehaussée, tandis que celle de la raie P(41) est anormalement faible. En outre, des dédoublements se produisent pour les raies P de nombre quantique supérieur à 47 et les raies semblent légèrement déplacées par rapport aux valeurs calculées.

Discussion de la nature de l'état perturbateur

On a porté sur la figure 30 les courbes d'énergie de l'état supérieur A pour chaque niveau de vibration, en fonction du nombre quantique de rotation K' ; l'énergie de vibration est mesurée au-dessus du niveau $v'' = 0$ de l'état fondamental, et l'énergie de rotation est calculée par la formule :

$$F'(K') = B'_v K'(K' + 1)$$

On a représenté les perturbations dans chaque niveau par un petit trait vertical pour les perturbations d'intensité très marquées ou les dédoublements, par un trait plein le long de la courbe pour les zones où s'observent les raies déplacées. Sur la courbe du niveau $v' = 5$, on a

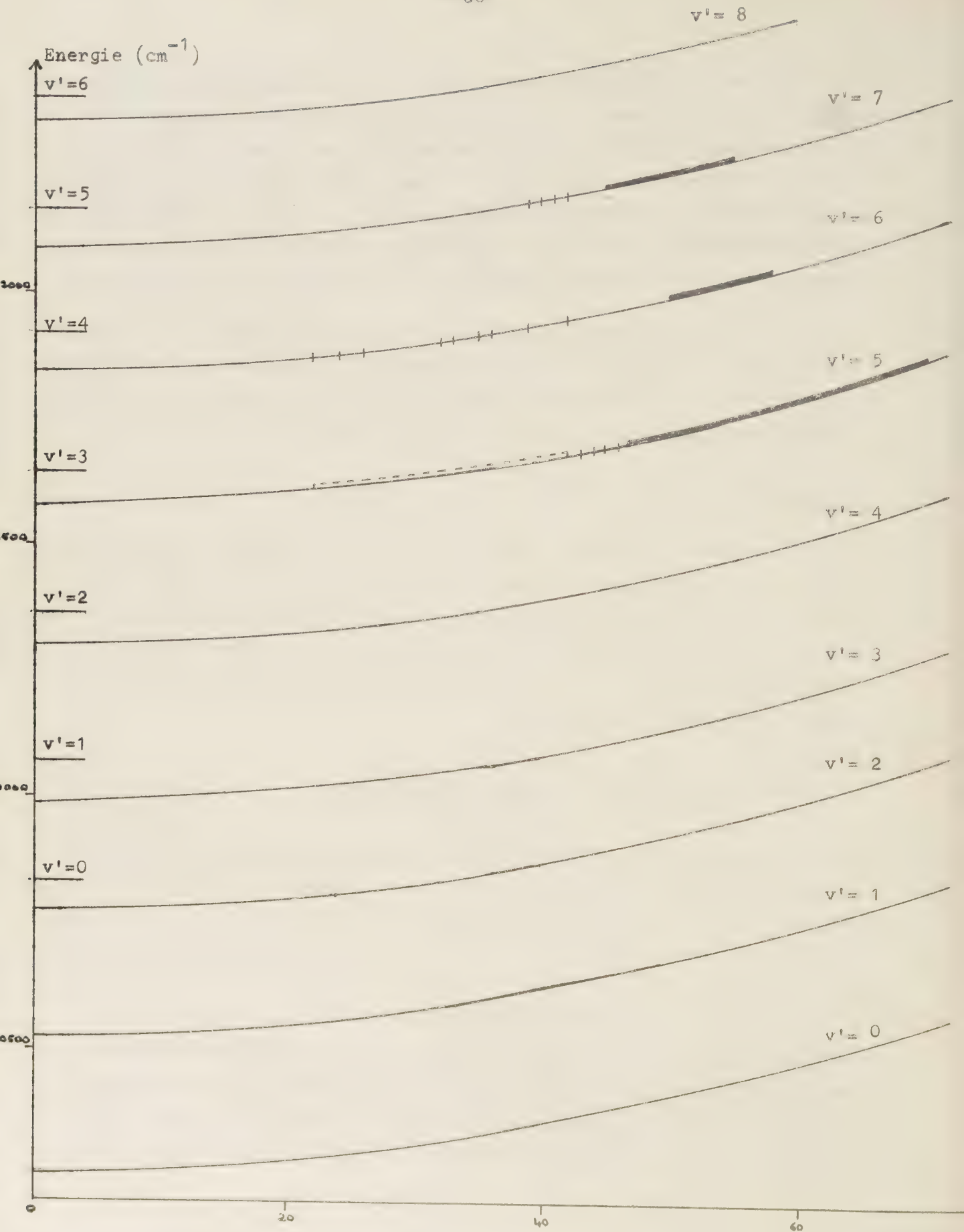


Figure 30

indiqué, en outre, par une ligne pointillée tracée le long de la courbe la zone où apparaissent des intensités anormales et des dédoublements sur la plupart des raies.

Comme on l'a indiqué au sujet des perturbations de vibration observées, Almy et Kinzer⁽⁷⁾ ont émis l'hypothèse que les états A et B se perturbent mutuellement, donnant lieu dans les deux systèmes $A \rightarrow X$ et $B \rightarrow X$ à des variations irrégulières des ΔG . On peut examiner les possibilités d'interprétation des perturbations de rotation que fournit cette hypothèse.

Sur la figure 30 sont portées également les énergies des niveaux de vibration successifs de l'état B en l'absence de rotation ; elles sont représentées sur la gauche du graphique avec le niveau de vibration correspondant. Compte tenu de la règle de sélection de Kronig $\Delta J = 0$ concernant les perturbations, celles-ci se produisent pour les valeurs de J déterminées par l'intersection des courbes d'énergie relatives à l'un des états avec les courbes relatives à l'autre état.

La figure 30 montre que l'on pourrait envisager deux interprétations des perturbations des niveaux $v' = 5, 6, 7$ du système A :

1°) Elles seraient dues, pour chaque niveau respectivement, aux niveaux $v' = 2, 3, 4$ du système B. La valeur approximative de la constante de rotation B de ce système, que l'on peut déterminer de façon à obtenir l'intersection des courbes pour les valeurs de K où les perturbations s'observent, est alors beaucoup trop élevée ; en particulier, elle est supérieure à celle de l'état fondamental : le système B devrait donc être constitué de bandes dégradées vers les courtes longueurs d'ondes, ce qui est contraire à l'observation.

2°) Elles seraient dues, pour chaque niveau respectivement, aux niveaux $v' = 3, 4, 5$ du système B. Il serait alors possible de déterminer une valeur de la constante B inférieure à celle de l'état fondamental.

Toutefois, les perturbations observées ne sont pas isolées, et de plus il est difficile de détecter le maximum de chacune, en particulier dans la progression $v' = 5$. Dans ces conditions, il n'est pas possible de prévoir la forme des courbes d'énergie des divers niveaux de l'état B, et par suite l'ordre de grandeur de la constante de rotation de cet état.

On remarque que les perturbations observées sont de deux types : elles affectent soit l'intensité, soit la position des raies ; les perturbations d'intensité apparaissent plutôt pour les valeurs de K les plus faibles, et les perturbations de déplacement pour les valeurs élevées. On peut supposer que l'état B ne serait responsable que d'un seul type de ces perturbations :

s'il s'agit des perturbations affectant les niveaux de rotation les plus bas, cela conduit à une valeur B de 0,02 environ ; les bandes du système B $\rightarrow$ X devraient alors présenter des branches formées de raies s'écartant très rapidement, à cause de la valeur élevée de $B''-B'$ ainsi obtenue : cette dernière serait deux fois plus grande que dans les bandes du système A. Il ne semble pas, d'après l'observation des bandes du système B, en particulier la progression $v' = 3$, que l'on puisse retenir cette hypothèse.

s'il s'agit des perturbations affectant les niveaux de rotation plus élevés, cela conduit à une valeur B de 0,04 environ, ce qui est davantage en accord avec l'observation expérimentale.

Cependant, seule une étude approfondie de la structure de rotation des bandes du système B permettra de dire si l'état B est effectivement responsable des perturbations observées.

C H A P I T R E V I I

RESULTATS CONCERNANT LES ETATS A et X DE LA MOLECULE As₂

On a rassemblé, dans ce chapitre, les résultats concernant l'état fondamental X et l'état A. De la mesure des nombres d'ondes des arêtes que l'on a effectuée, on a pu calculer les constantes de vibration ω_e et $\omega_e x_e$; l'analyse de rotation a, par ailleurs, permis de connaître les valeurs des constantes de rotation B_e de ces deux états, ainsi que les distances internucléaires à l'équilibre r_e ; ces deux grandeurs sont, en effet, reliées par la relation :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}$$

où h désigne la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. μ est la masse réduite de la molécule diatomique envisagée. Pour l'arsenic, la masse réduite μ est égale à 37,467 g.

Les valeurs des constantes fondamentales adoptées pour les calculs sont celles recommandées, en 1964, par la NAS-NRC⁽²⁴⁾. Ce sont les suivantes :

vitesse de la lumière :	$c = 2,997925 \cdot 10^{10}$	cm/s
constante de Planck :	$h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$	erg.s
nombre d'Avogadro :	$N = 6,02252 \cdot 10^{23}$	

Etat fondamental X¹Σ_g⁺

Les écarts $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$, déterminés à partir de nos mesures, sont portés sur la figure 31 ; on peut en déduire les valeurs des constantes ω_e et $\omega_e x_e$, et les comparer à celles données par Almy et Kinzer⁽⁷⁾⁽⁹⁾ ; les

différents résultats sont consignés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV

Constantes de vibration de l'état fondamental

(cm^{-1})	Valeurs données par Almy et Kinzer	Valeurs déduites de nos mesures
ω_e	429,4	429,4
$\omega_e x_e$	1,12	1,09

L'analyse de rotation permet de déterminer les valeurs des constantes B_v de plusieurs niveaux de vibration ; on les a groupées dans le tableau XXV.

Tableau XXV

Valeurs des constantes B_v de l'état fondamental

v	1	2	3	4	10	11	12
B_v (cm^{-1})	0,0855	0,0851	0,0847	0,0843	0,0819	0,0815	0,0811

Les valeurs des constantes B_e , α_e et r_e qui s'en déduisent sont les suivantes :

$$B_e = 0,0861 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_e = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

$$r_e = 2,286 \text{ Å}$$

La formule $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ permet de déterminer l'ordre de grandeur de la constante D_e :

$$D_e \approx 1,39 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

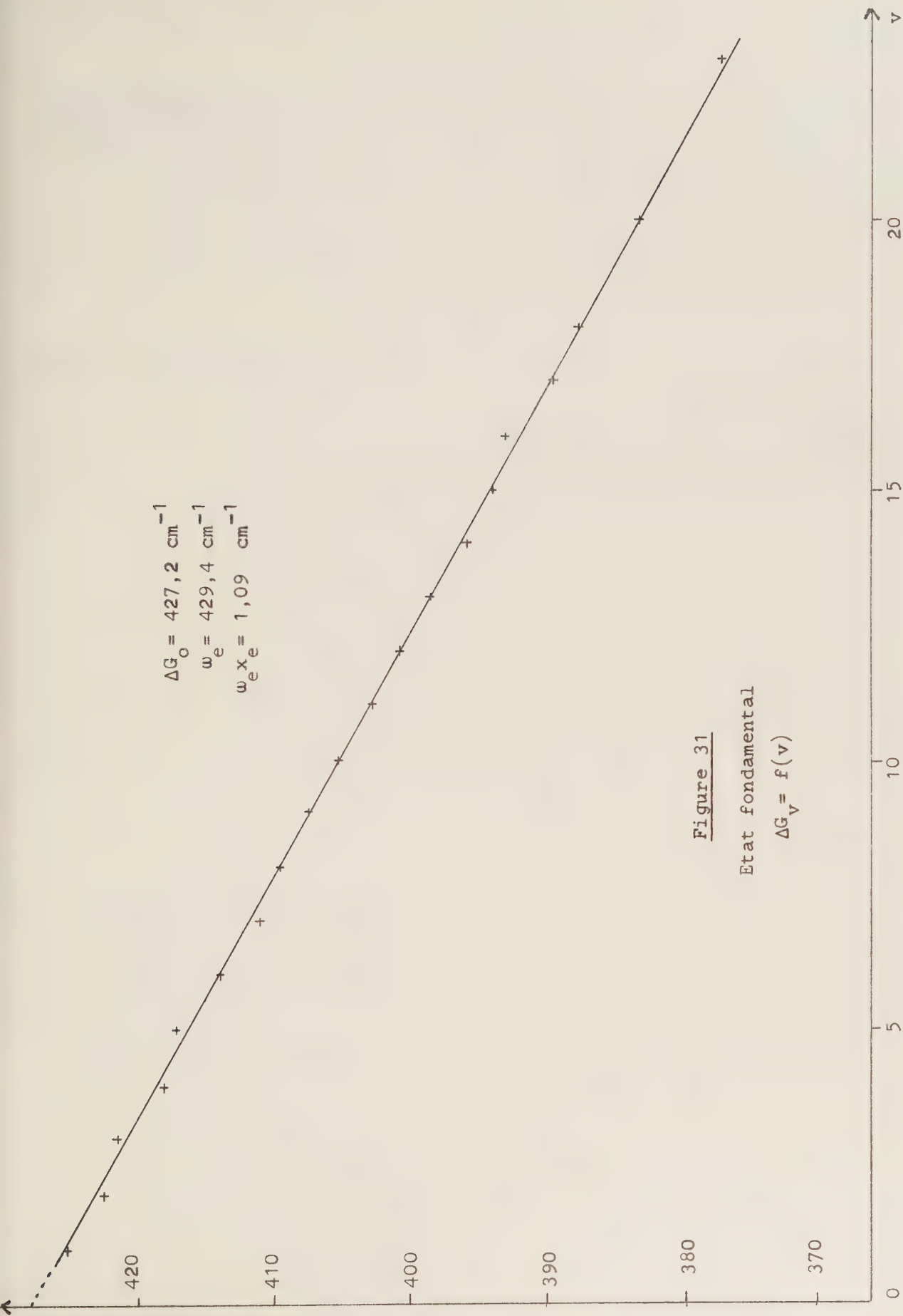


Figure 31

Etat fondamental

$$\Delta G_v = f(v)$$

Etat $A^1\Sigma_u^+$

L'existence de très fortes perturbations de vibration rend difficile la détermination des constantes ω_e et $\omega_e x_e$. Almy et Kinzer ont proposé la valeur $\omega_e = 280 \text{ cm}^{-1}$.

La valeur de $v(0,0)$ que l'on détermine à partir des mesures des arêtes des bandes est :

$$v(0,0) = 40260 \text{ cm}^{-1}$$

L'analyse de rotation conduit à attribuer les valeurs de B_v figurant dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI

Valeurs des constantes B_v de l'état $A^1\Sigma_u^+$

v	1	5	6	7
B_v (cm^{-1})	0,0560	0,0525	0,0517	0,0508

Les valeurs des constantes B_e , α_e et r_e qui s'en déduisent sont :

$$B_e = 0,0574 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_e = 0,0009 \text{ cm}^{-1}$$

$$r_e = 2,800 \text{ Å}$$

Si l'on admet la valeur $\omega_e = 280 \text{ cm}^{-1}$, la constante D_e est :

$$D_e \approx 0,94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

On peut vérifier que les constantes D_e des deux états, ainsi déterminées, sont d'un ordre de grandeur tel qu'elles n'ont pas d'influence dans le calcul des nombres d'ondes, pour toutes les raies qui ont été observées.

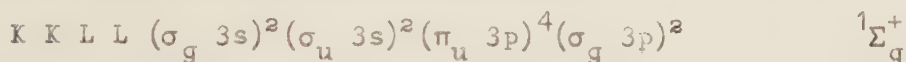
Ces différentes constantes sont rassemblées dans le tableau XXVII.

Tableau XXVII

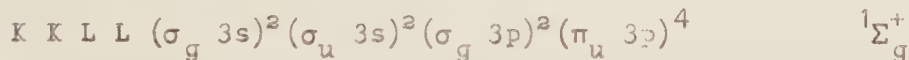
Etat	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	T_0 (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	D_e (cm ⁻¹)	r_e (Å)
X ¹ Σ _g ⁺	429,4	1,09	0	0,0861	0,0004	1,39.10 ⁻⁸	2,286
A ¹ Σ _u ⁺	(280)		40260	0,0574	0,0009	0,94.10 ⁻⁸	2,800

Configuration électronique

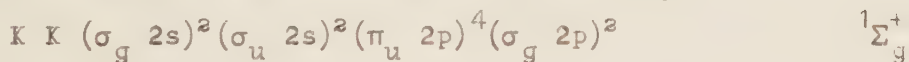
L'observation d'un état ¹π_g de la molécule P₂ ayant une énergie plus faible que celle de l'état ¹Σ_u⁺ le plus bas de la même molécule a conduit Douglas et Rao⁽²⁰⁾ à proposer pour l'état fondamental de cette molécule la configuration électronique suivante :



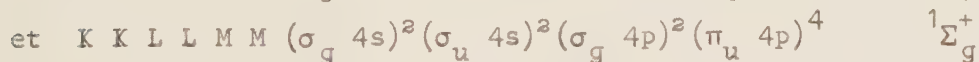
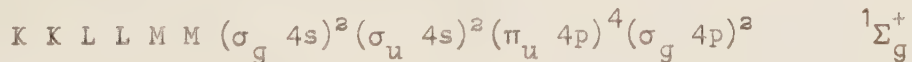
de préférence à :



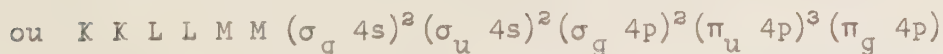
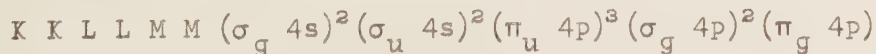
Cette configuration est ainsi semblable à celle de la molécule N₂, dont l'état fondamental est également un état ¹Σ_g⁺ :



Dans la molécule As₂, la seule étude du système A ne permet pas de choisir entre les configurations :



puisque l'on ne connaît la nature que d'un seul état excité, l'état A¹Σ_u⁺. Dans ces deux hypothèses, la configuration de l'état excité le plus bas serait respectivement :



qui donnerait, en outre, naissance à des états $^1\Sigma_u^-$, $^1\Delta_u$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$.

L'observation par Almy et Kinzer⁽⁹⁾ des systèmes $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$ a permis à ces auteurs de proposer un schéma énergétique des différents états observés ; ce schéma est représenté sur la figure 1. On remarque que l'énergie de l'état D est inférieure à celle de l'état A. Par analogie avec P_2 , on pourrait supposer que l'état D soit un état $^1\pi_g$, et que le système $D \rightarrow X$ corresponde à la transition théoriquement interdite $^1\pi_g - ^1\Sigma_g^+$, analogue à celle observée par Douglas et Rao pour la molécule P_2 . Cependant, cette hypothèse serait incompatible avec le schéma d'énergie proposé par Almy et Kinzer : on voit, en effet, sur la figure 1, que l'état D se dissocierait en 2 atomes $^4S + ^2D$; cet état devrait donc nécessairement être de triplet ou de quintuplet.

Seule une étude des structures de rotation des systèmes $B \rightarrow X$, $C \rightarrow X$ et $D \rightarrow X$ permettra de connaître la nature des états B, C et D, et de déterminer quelle est la configuration électronique la plus probable.

C O N C L U S I O N

L'étude du rayonnement émis par une décharge haute fréquence dans un mélange de néon et de vapeur d'arsenic nous a permis d'obtenir certains résultats nouveaux concernant l'état fondamental de la molécule As_2 et l'un des états excités. On a pu confirmer que la transition $A \rightarrow X$ est une transition $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$; par ailleurs, on a déterminé les constantes de rotation relatives aux deux états correspondants.

L'interprétation des perturbations de vibration et de rotation, que l'on observe, nécessite cependant une connaissance plus approfondie des autres systèmes. Il sera alors possible de savoir si ces perturbations sont dues à un des états déjà observés ou à un autre état encore inconnu. La configuration électronique pourra également être déterminée et comparée à celle des molécules N_2 et P_2 .

B I B L I O G R A P H I E

- (1) LOCKYER, Philosophical Magazine (1875)
- (2) ROSEN, Zeit.Phys., 43, (1927), p.69
- (3) SWINGS et MIGEOTTE, C.R., 197, (1933), p.836
- (4) KIMBALL et BATES, Nature, 128, (1931), p.969
- (5) RYDBERG, Nature, 129, (1933), p.167
- (6) WINAND, Bulletin de la classe des Sciences, Académie Royale de Belgique, 18, (1932), p.422
- (7) G.M. ALMY et G.D. KINZER, Phys.Rev., 47, (1935), p.721
- (8) G.E. GIBSON et ANGUS MACFARLANE, Phys.Rev., 46, (1934), p.1058
- (9) G.D. KINZER et G.M. ALMY, Phys.Rev., 52, (1937), p.814
- (10) G.M. ALMY, J.Phys.Chem., 41, (1937), p.47
- (11) G.PANNETIER, J.GUILLAUME, P.DESCHAMPS, J.Chim.phys.Phys.-Chim.biol., 61 N°10, (1964), p.1463
- (12) PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie Editeurs, 11, (1958), p.43
- (13) A.N. SAIDEL, W.K. PROKOFJEW, S.M. RAISKI, Table des raies spectrales, Veb Verlag Technik, Berlin, (1961)
- (14) Ch. DEWITT COLEMAN, W.R. BOZMAN, W.F. MEGGERS, National Bureau of Standards Monograph 3, (1960)
- (15) J. RUAMPS, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Lille, (1957)
- (16) G. HERZBERG, Ann. Physik, 15, (1932), p.677
- (17) G. HERZBERG, L. HERZBERG, G.G. MILNE, Can.J. Research, 18A, (1940), p.139
- (18) E.J. MARAIS, Phys.Rev., 70, (1946), p.499
- (19) E.J. MARAIS et H. VERLEGER, Phys.Rev., 80, (1950), p.429
- (20) A.E. DOUGLAS et K.SURYANARAYANA RAO, Can.J.Phys., 36, (1958), p.565
- (21) G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Norstrand Company, (1959), p.275
- (22) L. KLYNNING, Naturwissenschaften, 49 N°11, (1962), p.252
- (23) S.V.J. LAKSHMAN, Zeit.Phys., 158, (1960), p.386
- (24) Physics To-day, 17 N°2, (1964), p.48

Vu :

les membres du Jury :

MM. J. JANIN

J. d'INCAN

R. GRANDMONTAGNE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 11 octobre 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

